This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 105 OKTOBER 1943 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
MAR 2 1944
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING MÜNCHEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **F. H. MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** CELLE · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT A. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für Therapieforschung der Tuberkulose, Frankfurt a. M. (Direktor: Dr. med. W. Pfaff).

Münster, A. (Frankfurt a. M.), Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen 1

Aus der Kunststoffrohstoff-Abteilung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

Würstlin, F. (Ludwigshafen a. Rh.), Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid (mit 4 Abb.) 9

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Müller, F. H. (Leipzig), Eine einfache Schnellbestimmungsmethode der maximalen Wasseraufnahme von Stoffen, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben. Als 2. Beitrag nachträglich in dankbarer Verehrung zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald (mit 2 Abb.) 16

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn und dem Hauptlaboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf.

v. Stackelberg, M., und **H. Schütz** (Bonn), Die quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse (mit 10 Abb.) 20

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Balarew, D. (Soña, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XV. (mit 3 Abb.) 26

Aus dem Mineralogisch-petrographischen und Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. C. W. Correns).

Winkler, H. G. F. (Göttingen), Über die Thixotropie des Montmorillonits (mit 7 Abb.) 29

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappenfabriken A. G., Schkeuditz.

Walther, H. (Schkeuditz), Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, IV. Einfluß verschiedener bituminöser Dispersionsmittel (mit 7 Abb.) . . 38

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.

Ruska, E. (Berlin), Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und über ihre Veränderung mit der optischen Einstellung (mit 5 Abb., z. T. auf 1 doppelseitigen Tafel) 43

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Aus dem Laboratorium für Strukturuntersuchung und dem Forschungsinstitut der AEG.

Krause, F., und **H. Mahl** (Berlin), Die übermikroskopische Oberflächenabbildung medizinisch-biologischer Objekte nach dem Abdruckverfahren (mit 5 Abb.) 53

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Dobrowsky, A. (Köln), Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, II. Diffusion in begrenzten Räumen bei anfänglich konstanter Konzentration (mit 9 Abb.) 56

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Meyer, K. A. G. (Husum), Neue Arbeiten über Aerosole 1941—1942 (Staub, Rauch, Nebel) 71

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 74
III. Kolloidforschung 74
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 75
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie 75
VI. Biochemie und Medizin 76
VII. Technische Kolloidforschung 79

Bücherbesprechungen:

Scheiber, J., Chemie und Technologie der künstlichen Harze.
4. Forschungstagung, Zellwolle- und Kunstseide-Ring.
Schmidt, R., Die Rohstoffe zur Glaserzeugung (Das Glas in Einzeldarstellungen, Bd. 3).
Foerst, W., Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I.
„Freiluft trocknung", Merkblatt Nr. 6 der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung.
Schiebe, G., Der Chemie-Facharbeiter. „Die Herstellung von Kunstfasern nach dem Viskoseverfahren." 1. Bd.
Mosig, A., Pharmakognosie II. Teil.
X. Holztagung 1941. Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure im NSBDT. und beim Deutschen Forstverein.
Fischer, P., Die Lederaustauschstoffe.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Dobrowsky, A., Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, III.
Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, II.
Ragoss, A., U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß.
Teodorescu, C.C., Über das Quellen des Zementmörtels.
Meyer, K.A.G., Neue Arbeiten über Aerosole 1941/1942. (Staub, Rauch, Nebel.) [Schluß.]
Koch, K.M., Der Zwischenzustand normal—supraleitend.
Verstraete, E.O.K., und Inge Grassmann, Über die Diffusionskonstante und die Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin).
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.
Haller, R., Beiträge zur Aufklärung von Färbevorgängen.
Tiselius, A., Studien über Adsorptionsanalyse, I.
Tiselius, A., und L. Hahn, Studien über Adsorptionsanalyse, II.
Liesegang, R. Ed., Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, II.
Broser, W., K. Goldstein und H. E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, I. Chemische Konstitution, zwischenmolekularer Bindungszustand und Kolloidstruktur.
Rögener, H., Interferenzanordnung zur Messung der Diffusion in Flüssigkeiten.
Procopiu, St., Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus kristalliner Suspensionen und kolloider Lösungen.
Hermans, P. H., J. J. Hermans und D. Vermaas, Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen, I., II. und III.
Lepeschkin, W. W., Molekulargewichte hochmolekularer Substanzen nach der Methode der longitudinalen Streuung ultraroter Strahlen, I., II. und III.
Stöckly, J. J., Über den Lösungszustand der Viskose.
Scheele, W., Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser, II.
Hoepfner, H., Über Strukturviskosität und Schaumvermögen des menschlichen Speichels.
Marcelin, A., Intercalare (eingeschaltete) Filme.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, IX.
Karagunis, G., und P. Nikolaïdis, Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II.
Ostwald, Wo., Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, besonders in Lösungen eukolloider Stoffe.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13178, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des Beirates entgegengenommen: Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden A 24, Langemarckstr. 66b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

105. Band | Oktober 1943 | Heft 1

Aus dem Institut für Therapieforschung der Tuberkulose, Frankfurt a. M. (Direktor: Dr. med. W. Pfaff).

Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen.

Von Arnold Münster (Frankfurt a. M). (Eingegangen am 1. Juni 1943)

I. Einleitung.

Die exakte Auswertung von Messungen an Lösungen hochpolymerer Substanzen ist bekanntlich mit großen Schwierigkeiten verbunden (1, 2, 3, 4, 5). Zwar existiert auch für die Lösungen der niedrigmolekularen Substanzen noch keine allgemein (d. h. für beliebige Stoffe und Konzentrationen) gültige und experimentell prüfbare Theorie. Wohl aber läßt sich der einfache Fall der „idealen Lösung" exakt durchrechnen (8). Die Lösungen von Nicht-Elektrolyten nähern sich im allgemeinen mit abnehmender Konzentration so stark dem Verhalten der idealen Lösung, daß die betreffenden Formeln (z. B. für Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, osmotischen Druck) in gut meßbaren Konzentrationen noch eine befriedigende Näherung darstellen. Die Molekular-Gewichtsbestimmung in der organischen Chemie stellt die wichtigste Anwendung dieser Tatsache dar. Für kompliziertere Fälle, wie z. B. starke Elektrolyte, bildet die Theorie der idealen Lösung einen geeigneten Ausgangspunkt, der eine zusätzliche Berechnung der Abweichungen gestattet. Dies ist z. B. in der bekannten Theorie von Debye und Hückel geschehen [vgl. z. B. (6, 7)].

Bei den Lösungen hochpolymerer Substanzen zeigt dagegen die Erfahrung, daß häufig schon bei den kleinsten noch meßbaren Konzentrationen die Gesetze der idealen Lösung vollständig versagen (1, 2, 3, 4, 5). Es wird heute allgemein angenommen, daß sie auch hier für den Grenzfall unendlicher Verdünnung gelten, so daß man mit Hilfe einer Extrapolation die für Lösungen niedrigmolekularer Substanzen bestätigten Formeln anwenden kann. Diese Annahme hat bisher nicht zu Widersprüchen bei der Deutung des experimentellen Materials geführt; jedenfalls sprechen Untersuchungen von G. V. Schulz (9) und A. Dobry (10) für ihre Richtigkeit.

Man kann aber fragen, ob nicht für hochpolymere Substanzen die Gesetze der idealen Lösung bei endlichen Konzentrationen eine andere Gestalt annehmen als bei niedrigmolekularen, und wie die Theorie für erstere zu formulieren ist.

Die Beantwortung dieser Frage würde zunächst bedeutsame Hinweise für die Wahl eines geeigneten Modus der Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergeben; über diesen bestehen noch wesentliche Meinungsverschiedenheiten unter den Forschern [vgl. z. B. (9, 11)]. Darüber hinaus ist es nur auf einer derartigen Grundlage möglich, die Rolle, welche Bindung des Lösungsmittels (Solvatation), Assoziation und dergleichen spielen, mit anderen Worten die Abweichungen vom idealen Verhalten, richtig zu erfassen und vielleicht quantitativ zu formulieren.

Im folgenden soll eine Beantwortung der obigen Frage mittels der Methoden der statistischen Mechanik versucht werden.

II. Rückblick auf die Theorie der idealen Lösung.

Die statistische Theorie der idealen Lösung gründet sich auf die folgenden Annahmen (12):

1. Jedes momentane Anordnung der Moleküle läßt sich darstellen durch Überlagerung einer gitterartigen „Standard-Konfiguration" mit den zwischenmolekularen Schwingungen usw. Diese Annahme dürfte als erste Näherung gerechtfertigt sein. Ihre Beziehung zu den neueren Anschauungen über die Struktur der Flüssigkeiten [vgl. z. B. (4, 13)] liegt offen zutage.

2. Jede mögliche Standard-Konfiguration läßt sich aus einer beliebigen durch einfache Vertauschung der Moleküle ableiten. Das ist nur möglich, wenn die Moleküle des Lösungsmittels (LM) und der gelösten Substanz von gleicher Größe sind und die gleiche durchschnittliche Zahl von nächsten Nachbarn besitzen.

3. Alle Standard-Konfigurationen besitzen die gleiche Energie.

4. Die Verteilungsfunktionen (partition functions) der inner- und zwischenmolekularen Schwingungen usw. sind für alle Standard-Konfigurationen gleich.

Aus den Annahmen 3. und 4. folgt, daß das Volumen der Mischung sich additiv aus dem der Komponenten zusammensetzt und die Mischungswärme für alle Temperaturen 0 ist.

Ist ε_{22} die zwischenmolekulare Energie zweier LM-Moleküle in einer Standard-Konfiguration, ε_{11} die gleiche Größe für die Moleküle der gelösten Substanz, ε_{12} für ein LM- und ein gelöstes Molekül, so entspricht der Annahme 3. die Gleichung

$$\varepsilon_{12} = {}^1/_2\,\varepsilon_{11} + {}^1/_2\,\varepsilon_{22}. \qquad [1]$$

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Die Annahme 4. wird dargestellt durch die Formel

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2, \qquad [2]$$

wo V das Volumen und n die Molzahl ist. Berücksichtigt man die Abhängigkeit des Volumens vom Druck p durch

$$V = V_0(1 - \varkappa p) \qquad [3]$$

(V_0 Volumen bei sehr niedrigem Druck, $\varkappa$ = Kompressibilität) [1]), so muß ferner noch $\varkappa$ von der Form

$$\varkappa = \frac{\varkappa_1 n_1 V_{01} + \varkappa_2 n_2 V_{02}}{n_1 V_{01} + n_2 V_{02}} \qquad [4]$$

sein, damit Gl. [2] ihre Gültigkeit behält (8).

Bei der Abzählung der Standard-Konfigurationen (Komplexionen) sind solche nicht zu rechnen, die lediglich durch Vertauschung der Moleküle einer Art auseinander hervorgehen. Ihre Zahl ist dann, wenn N_1 die Zahl der gelösten Moleküle, N_2 die Zahl der Moleküle des LM (LMM) bedeutet $(N_1 + N_2)!/N_1! \cdot N_2!$ Aus dem vorstehenden erhält man für das thermodynamische Potential der idealen Lösung (7, 8, 12):

$$F_L = kT\Big(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1+N_2} + {}^1/_2 z \frac{\varepsilon_{11} N_1 + \varepsilon_{22} N_2}{kT} - N_1 \ln G_1 - N_2 \ln G_2 + \frac{N_1 p v_{01}}{kT}(1 - {}^1/_2 \varkappa_1 p) + \frac{N_2 p v_{02}}{kT}(1 - {}^1/_2 \varkappa_2 p)\Big), \qquad [5]$$

wo z die Zahl der einem Molekül benachbarten Gitterpunkte, k die Boltzmannsche Konstante, G die Verteilungsfunktionen der inner- und zwischenmolekularen Schwingungen und v_0 die auf das Molekül bezogenen Partialvolumina für $p \approx 0$ sind. Aus Gl. [5] erhält man durch rein thermodynamische Rechnung (7, 8) die Gesetze von Raoult, van't Hoff usw.

III. Die Bedeutung der relativen Molekülgröße.

Aus der oben unter II., 2, angeführten Voraussetzung folgt, daß die Gesetze der idealen Lösung voraussichtlich nicht gelten werden, wenn die LMM und die Moleküle der gelösten Substanz von verschiedener Größe sind. Diese Frage ist bereits vor längerer Zeit von Bell und Mitarbeiter (14, 15) und Kirkwood (16) diskutiert worden. Hildebrand und Mitarbeiter (17) fanden beim Vergleich der Löslichkeit von Dicetyl in Butan und Heptan keine merklichen Abweichungen. Dagegen stellten K. H. Meyer und R. Lühdemann (18) starke systematische Abweichungen an Lösungen von Thapsiasäure-dioleylester in verschiedenen organischen LM fest. Von E. A. Guggenheim (19) wurde die Frage thermodynamisch untersucht. Er fand, daß bei einer Verschiedenheit der Molvolumina von 25 Proz. die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz meistens unter 1 Proz. liegen.

Nach den Methoden der statistischen Mechanik wurde das Problem in einer grundlegenden Arbeit von Fowler und Rushbrooke (12) behandelt für den Fall, daß die gelösten Moleküle die doppelte Größe besitzen wie die LMM. Die von ihnen berechneten Dampfdruckkurven zeigen in der Tat charakteristische Abweichungen vom Raoultschen Gesetz. Damit war zum erstenmal exakt bewiesen, daß allein die Unterschiede in der Molekülgröße der gelösten Substanz und des LM Abweichungen vom Verhalten der idealen Lösung bewirken. Auch die wesentlichen theoretischen Probleme der Fragestellung sind hier bereits klar herausgearbeitet.

Es ist nach diesen Ergebnissen zu erwarten, daß in den Lösungen hochpolymerer Substanzen, in welchen sich die Molekülgrößen von Gelöstem und LM unter Umständen wie 10^6:1 verhalten, sehr starke Abweichungen vom Verhalten der idealen Lösung allein durch den Unterschied der Molekülgrößen bedingt sind. Dieser Gesichtspunkt wurde in neuerer Zeit besonders von H. Mark (4) und K. H. Meyer (5) hervorgehoben. Von dem letzteren Autor stammen auch qualitative statistische Überlegungen zu dieser Frage (loc. cit.). Eine Anwendung der Rechnung von Fowler und Rushbrooke auf Hochpolymere scheint jedoch bisher nicht erfolgt zu sein.

IV. Die athermische Lösung.

Für die folgenden Überlegungen mögen die unter II., 3 und 4, angeführten Annahmen beibehalten werden. Derartige Lösungen kann man nach dem Vorschlag von K. H. Meyer (5) als athermisch bezeichnen. Sie sind thermodynamisch charakterisiert durch die Beziehungen (S = Entropie, R = Gaskonstante, H = negative Mischungswärme)

$$S_1 \ddagger = -R \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} \qquad [6]$$

$$H_1 = 0. \qquad [7]$$

Ferner werde der Rechnung im Anschluß an Fowler und Rushbrooke die Annahme II., 1, zugrunde gelegt.

Es sei N_1 die Zahl der hochpolymeren Moleküle (HPM), N_2 die Zahl der LMM und $N_1 \langle\langle N_2$ [2]). Die wesentliche Schwierigkeit besteht nun darin, daß diese beiden nicht einfach miteinander vertauscht werden können und daher die einfache Abzählung der Komplexionen wie unter II. nicht möglich ist. Zur Lösung dieses Problems kann man so vorgehen, daß man das HPM in n Bau-

[1]) Für $p = 0$ gilt die obige Definition nicht infolge des endlichen Dampfdruckes der Flüssigkeit.

[2]) Für $N_1 > N_2$ ist die im folgenden geschilderte Abzählung nicht mehr gültig.

steine zerlegt, welche die gleiche Größe wie die LMM besitzen. Diese können dann einfach vertauscht werden. Dabei hat man aber die Zusatzbedingung zu berücksichtigen, daß bei jeder Vertauschung die gleichen n Bausteine in gleicher Weise zu einem HPM verbunden bleiben (Kohärenzbedingung). Das Problem reduziert sich damit auf die Abzählung der Komplexionen, in welchen N_1 HPM und N_2 LMM $n N_1 + N_2$ Gitterpunkte besetzen.

Betrachten wir zunächst ein einziges HPM, so kann ohne die Kohärenzbedingung jeder Baustein mit jedem LMM vertauscht werden, was

$$\frac{(n+N_2)!}{n!\,N_2!} \qquad [8]$$

Komplexionen ergibt, wenn die Vertauschungen gleicher Moleküle unter sich nicht gezählt werden. Die Einführung der Kohärenzbedingung bewirkt nun, daß die n Bausteine nur gleichzeitig und nur mit solchen LMM vertauscht werden können, die in ihrer momentanen Anordnung ebenfalls eine mögliche Konfiguration des HPM darstellen. Die Zahl der Komplexionen ist somit gleich der Zahl $\Lambda + 1$ derartiger Anordnungen im Gitter der Lösung, wobei Λ als Zahl der „virtuellen HPM" bezeichnet werden möge. Λ ist daher gleich der Zahl der möglichen Anordnungen der HPM im Gitter der Lösung, vermindert um die durch reelle HPM besetzten[3]). Dabei muß offenbar gelten

$$\frac{(N_2+n)!}{N_2!\,n!} > \Lambda + 1 > \frac{(N_2+1)!}{N_2!}. \qquad [9]$$

Kommt noch ein zweites HPM hinzu, so können die Bausteine der beiden auch untereinander vertauscht werden. Da aber auch hierbei die Kohärenzbedingung gelten muß, kommt dadurch nur eine einzige neue Vertauschung dazu und die Zahl der Komplexionen wird $(\Lambda + 1)(\Lambda + 2)$. Für eine Lösung von N_2 HPM wird somit die Zahl der Komplexionen, wenn diejenigen, die durch Vertauschungen der LMM unter sich und der HPM unter sich entstehen, nicht gezählt werden,

$$W'_L = \frac{(N_1+\Lambda)!}{N_1!\,\Lambda!}. \qquad [10]$$

Es sind nun noch die Komplexionen zu eliminieren, die durch eine einfache Symmetrieoperation an den HPM, wie Vertauschung von Anfang und Ende eines Fadenmoleküls oder Drehung eines sphärischen Moleküls auseinander hervorgehen. Ihre Zahl ist σ^{N_1}, wenn σ die betreffende Symmetriezahl ist. Es wird somit

$$W_L = \left(\frac{1}{\sigma}\right)^{N_1} \frac{(N_1+\Lambda)!}{N_1!\,\Lambda!}. \qquad [11]$$

[3]) Über die Abgrenzung des Begriffes „mögliche Anordnung" s. V.

Bei Anwendung der Stirlingschen Näherungsformel ergibt das

$$\ln W_L = -N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+\Lambda} - \ln \frac{\Lambda}{N_1+\Lambda} - N_1 \ln \sigma. \qquad [12]$$

Daraus erhält man für das thermodynamische Potential der athermischen Lösung

$$F_L = kT\Big[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+\Lambda} + \ln \frac{\Lambda}{N_1+\Lambda} + N_1 \ln \sigma + {}^1/_2 \frac{z'' \varepsilon_{11} n' N_1 + z \varepsilon_{22} N_2}{kT} - N_1 \ln G_1 - N_2 \ln G_2 + \frac{N_1 p v_{01}}{kT}(1 - {}^1/_2 \varkappa_1 p) + \frac{N_2 p v_{02}}{kT}(1 - {}^1/_2 \varkappa_2 p)\Big]. \qquad [13]$$

Hier ist z'' die Zahl der einem Baustein benachbartem LMM, n' die Zahl der Bausteine pro HPM, die in direkter Wechselwirkung mit dem LM stehen; für Fadenmoleküle ist $n' = n$. Der Einfachheit halber ist Gleichheit aller Bausteine angenommen, was für die meisten HPM auch zutrifft. Die übrigen Größen haben die entsprechende Bedeutung wie in Gl. [5].

Man erkennt, daß der wesentliche Unterschied zwischen Gl. [5] und [13] darin besteht, daß an Stelle des Molenbruches $N_1/(N_1 + N_2)$ die Größe $N_1/(N_1 + \Lambda)$ getreten ist, die als „virtueller Molenbruch" γ bezeichnet werde. Entsprechend tritt an Stelle von $N_2/(N_1 + N_2)$ hier $\Lambda/(N_1 + \Lambda) = 1 - \gamma$. Die Bedeutung von Λ, bzw. γ ist jetzt näher zu untersuchen.

V. Diskussion der Größen Λ, γ und n.

Die Zahl der virtuellen HPM in einem Gitter läßt sich allgemein so ermitteln, daß man von einem Gitterpunkt ausgehend nach festgelegter Vorschrift das HPM aufbaut und die Zahl der sich dabei ergebenden Möglichkeiten für jeden Gitterpunkt bestimmt.

Es werde zunächst ein unbegrenztes Gitter aus LMM betrachtet. Hier ist offenbar einfach $\Lambda \sim N_2$, weil jeder Gitterpunkt die gleiche Zahl von Möglichkeiten für den Aufbau des virtuellen HPM bietet. Diese Zahl selbst hängt jedoch in charakteristischer Weise von den Eigenschaften des HPM ab. Für ein starres Molekül ist sie einfach gleich der Zahl der direkt benachbarten Gitterpunkte z. Es gilt hier also

$$\Lambda_0 = N_2 z. \qquad [14]$$

Diese Gleichung gilt also sowohl für sphärische Moleküle wie für starre Stäbchen. Beide Fälle unterscheiden sich jedoch durch den Einfluß der Symmetriezahl σ.

Für beweglich gedachte Fadenmoleküle hat man vom ersten Gitterpunkt ausgehend zunächst wieder z Möglichkeiten, dann aber für jeden weiteren wieder z'; wobei z' von dem Grade der Beweglichkeit abhängt, der dem Fadenmolekül zugeschrieben wird [vgl. dazu (29)]. Hier ist also

$$\Lambda_0 = N_2 \cdot z \cdot z'^{n-2} \approx N_2 z'^{n-1} \approx N_2 z'^n. \qquad [15]$$

Λ_0 hängt somit in charakteristischer Weise von der Zahl der Bausteine des HPM und der Beweglichkeit ab.

Für unregelmäßig gebaute (verzweigte) Moleküle läßt sich keine allgemeine Formel angeben; das Prinzip bleibt jedoch das gleiche. Allgemein wächst Λ_0 mit der Größe und Beweglichkeit des HPM.

In Wirklichkeit ist das Gitter der Lösung durch die Gefäßwände begrenzt, und für die an der Grenze liegenden Gitterpunkte ist die Zahl der Möglichkeiten zum Aufbau virtueller HPM kleiner als im Inneren der Lösung. Diese Gitterpunkte können aber gegen die Gesamtzahl vernachläßigt werden (Fowler und Rushbrooke, loc. cit.). Dagegen ist, wie ebenfalls schon Fowler und Rushbrooke (loc. cit.) erkannt haben, von entscheidender Bedeutung die Tatsache, daß auch die den reellen HPM benachbarten Gitterpunkte an einer Begrenzung liegen und somit eine geringere Zahl „freier" Nachbarn besitzen als die im Inneren des reinen LM befindlichen, weil eben die reellen HPM sich nicht gegenseitig durchdringen können. Offenbar wächst diese Begrenzung mit der Zahl der reellen HPM. Es muß daher gelten

$$\Lambda = \Lambda(N_1, N_2); \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial N_1} < 0; \quad \lim_{N_1 = 0} \Lambda = \Lambda_0. \qquad [16]$$

Die genaue Ermittlung der Funktion $\Lambda(N_1, N_2)$ ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft und soll hier nicht versucht werden. Solange jedoch die Anordnungen überwiegen, bei welchen die einzelnen HPM nicht benachbart sind, dürfen die Störungen höherer Ordnung vernachlässigt werden und man kann als erste Annäherung setzen

$$\Lambda = \Lambda_0 - a N_1 = N_2 f(z) - a N_1. \qquad [17]$$

Dabei muß für $f(z) = 1$ $a = 0$ werden. Ferner muß a von der Größe und Beweglichkeit der HPM abhängen (Näheres über die Größe a s. VIII).

Aus dem Vorstehenden folgt, daß für den Fall, daß die Moleküle der gelösten Substanz und des LM gleiche Größe besitzen, $\Lambda = N_2$ wird. Dann geht γ in den gewöhnlichen Molenbruch und Gl. [13] in Gl. [5] über. Gl. [13] stellt somit eine Verallgemeinerung der letzteren dar, die den stetigen Übergang von niedrigmolekularen zu hochpolymeren Lösungen gestattet. Der Unterschied zwischen der athermischen und der idealen Lösung besteht darin, daß bei ersterer infolge des Unterschiedes der Molekülgrößen die Zahl der Komplexionen und damit die Entropie eine zusätzliche Abhängigkeit von der Konzentration erfährt und bei unendlicher Verdünnung vergrößert ist. Dieser Zuwachs liegt, wie sich aus der Beziehung [9] ergibt, zwischen den Werten, die sich für eine ideale Lösung isolierter Bausteine der gleichen „grundmolaren" und der gleichen molaren Konzentration errechnen.

Die Größe n wurde oben so definiert, daß Bausteine des HPM und LMM gleiche Größe besitzen. Da aber im Bereich der niedrigmolekularen Substanzen die Abweichungen, wie unter III. gezeigt, keine sehr große Rolle spielen, wird man unbedenklich n mit dem chemisch definierten Polymerisationsgrad, bzw. bei Eiweißkörpern usw. mit der Zahl der niedrigmolekularen Bausteine (Aminosäuren usw.) identifizieren dürfen.

VI. Die chemischen Potentiale.

Zur Berechnung von Gleichgewichten ist es zweckmäßig, die Gibbsschen chemischen Potentiale μ einzuführen (6). Sie sind definiert durch die Gleichungen

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F_L}{\partial n_1}\right)_{n_2, T, p}; \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial F_L}{\partial n_2}\right)_{n_1, T, p}. \qquad [18]$$

Aus Gl. [13] und [18] folgt, wenn $n_1 = N_1/N_L$, $n_2 = N_2/N_L$, $\lambda = \Lambda/N_2$ gesetzt wird und $R = k N_L$ die Gaskonstante ist (N_L = Loschmidtsche Zahl)

$$\mu_1 = RT\left[\ln\gamma + \frac{\partial \lambda}{\partial n_1}\ln(1-\gamma) + \ln\sigma + {}^1/_2\,\frac{z''n'E_{11}}{RT} - \ln G_1 + \frac{pV_{01}}{RT}(1-{}^1/_2\varkappa_1 p)\right] \qquad [19]$$

$$\mu_2 = RT\left[\frac{\partial \lambda}{\partial n_2}\ln(1-\gamma) + {}^1/_2\,\frac{zE_{22}}{RT} - \ln G_2 + \frac{pV_{02}}{RT}(1-{}^1/_2\varkappa_2 p)\right], \qquad [20]$$

wobei E und V die jetzt auf das Mol bezogenen Größen ε und v der Gl. [13] sind.

VII. Die Dampfdruckerniedrigung.

Bei einer hochpolymeren Lösung besteht der Dampf über derselben nur aus dem LM. Wird derselbe (was durchweg mit guter Annäherung zutrifft) als ideales Gas betrachtet, so gilt für sein chemisches Potential (7).

$$\mu'_2 = RT\ln\frac{p_2}{RTG'_2}. \qquad [21]$$

Das Gleichgewicht ist gegeben durch die Beziehung [vgl. (6)]

$$\mu_2 = \mu_2'. \qquad [22]$$

Man hat somit

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n_2}\ln(1-\gamma) + {}^1/_2\,\frac{zE_{22}}{RT} - \ln G_2 + \frac{pV_{02}}{RT}(1-{}^1/_2\varkappa_2 p) = \ln\frac{p_2}{RTG'_2}, \qquad [23]$$

oder

$$p_2 = (1-\gamma)^{\frac{\partial\lambda}{\partial n_1}}\,\frac{G'_2 RT}{G_2}\exp\left[{}^1/_2\,\frac{zE_{22}}{RT} + \frac{pV_{02}}{RT}(1-{}^1/_2\varkappa_2 p)\right]. \qquad [24]$$

Für das reine LM ($n_1 = 0$) gilt

$$p_{02} = \frac{G'_2 RT}{G_1}\exp\left[{}^1/_2\,\frac{zE_{22}}{RT} + \frac{pV_{02}}{RT}(1-{}^1/_2\varkappa_2 p)\right]. \qquad [25]$$

Für das Verhältnis der Dampfdrucke folgt daraus

$$\frac{p_2}{p_{02}} = (1-\gamma)^{\frac{\delta \lambda}{\delta n_2}} . \qquad [26]$$

Entwickelt man in eine Reihe und bricht mit dem zweiten Gliede ab, so erhält man für die relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{\Delta p_2}{p_{02}} = \frac{\delta \lambda}{\delta n_2} \gamma . \qquad [27]$$

Mit Benutzung von Gl. [17] läßt sich diese Beziehung schreiben

$$\frac{\Delta p_2}{p_{02}} = f(z) \frac{n_1}{n_2 f(z) - a n_1 + n_1} = \frac{n_1}{n_2} \frac{f(z)}{f(z) - n_1/n_2 \cdot (a-1)} . \qquad [28]$$

Dieser Ausdruck geht für $n_1 \to 0$ über in

$$\lim_{n_1=0} \frac{\Delta p_2}{p_{02}} = \frac{n_1}{n_2} . \qquad [29]$$

Das ist aber das Raoultsche Gesetz für unendliche Verdünnung. Aus Gl. [27] und [29] folgt somit, daß, in Übereinstimmung mit den Resultaten von Guggenheim (19) sowie Fowler und Rushbrooke (12), für athermische Lösungen das Raoultsche Gesetz nicht allgemein gilt. Es stellt vielmehr hier nur ein Grenzgesetz für den Fall unendlicher Verdünnung dar, wie schon bei niedrigmolekularen Lösungen das van't Hoffsche Gesetz. Wenn die LMM und die gelösten Moleküle von gleicher Größe sind, geht auch die exakte Gleichung [26] in das Raoultsche Gesetz über.

Für endliche niedrige Konzentrationen läßt sich Gl. [28] durch Reihenentwicklung und Vernachlässigung von 1 gegen a (zur Begründung s. VIII) auf die Form bringen

$$\frac{\Delta p_2}{p_{02}} = \frac{n_1}{n_2} \left(1 + \frac{a}{f(z)} \frac{n_1}{n_2}\right) . \qquad [30]$$

Wendet man diese Formel auf die obenerwähnten Messungen von Meyer und Lühdemann an dem näherungsweise athermischen System Tetrachlorkohlenstoff—Thapsiasäuredioleylester an, so zeigt sich zunächst, daß für unendliche Verdünnung das Raoultsche Gesetz gilt (Gl. [29]) und die Abweichungen bei endlichen Konzentrationen qualitativ durch Gl. [30] richtig wiedergegeben werden; d. h. die relativen Dampfdruckerniedrigungen sind größer, als nach dem Raoultschen Gesetz zu erwarten ist. Die Abweichungen beruhen darauf, daß die Zahl der Vertauschungen für das einzelne gelöste Molekül mit wachsender Konzentration abnimmt. Diese Möglichkeit ist bereits von E. Hückel (24) angedeutet worden. Für die quantitative Prüfung der Gl. [30] kommen nur die indirekt aus der Siedepunktserhöhung bestimmten Werte in Betracht, da bei den übrigen die Konzentrationen zu hoch liegen. Der erste dieser Werte fällt, wie schon Hückel (24) bemerkt hat, offenbar heraus. Berechnet man aus den übrigen nach Gl. [30] $a/f(z)$, so erhält man folgende Tabelle.

Tabelle I.

$n_1/(n_1+n_2)$	ΔT	$\Delta p_2/p_{02}$	$a/f(z)$
0,0069	0,253	0,0078	0,0528
0,0155	0,657	0,0103	0,0501
0,0255	1,247	0,0319	0,0525

Soweit die wenigen Meßpunkte ein Urteil gestatten, ist die Konstanz von $a/f(z)$ befriedigend. Dagegen widerspricht der Absolutwert der theoretischen Erwartung (vgl. VIII) und kann z. Z. noch nicht erklärt werden.

VIII. Der osmotische Druck.

Die zu Anfang erwähnten Schwierigkeiten sind besonders bei der Messung des osmotischen Druckes, die von hervorragender Bedeutung für die Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster hochpolymerer Substanzen ist, zutage getreten. Dies hat zur Aufstellung einer großen Zahl empirischer oder halbempirischer Formeln geführt, mit deren Hilfe dann das Molekulargewicht von den betreffenden Autoren berechnet worden ist. [Zusammenstellungen s. (1, 2, 3, 4, 21).] Die meisten dieser Formeln gehen von der Buddeschen Gleichung für den Gasdruck (20)

$$vp = a + kp \qquad [31]$$

aus, in welcher $a = RT$ gesetzt und die Volumenkorrektur k dann als Funktion der Konzentration eingeführt wird. In vielen Fällen gelingt zwar auf diese Weise eine befriedigende Darstellung der Messungsergebnisse. Die schweren Bedenken gegen die theoretische Durchführung der Analogie zwischen Gasdruck und osmotischem Druck sind jedoch bereits vor längerer Zeit von Wo. Ostwald (11) ausführlich begründet und auch von Guggenheim (8, 19), Hildebrand (17) und Hückel (24) betont worden.

Von Wo. Ostwald (11, 21) wurde auf Grund induktiver Rechnungen für den osmotischen Druck kolloider Lösungen die Gleichung

$$P = \frac{RT}{M} c_g + k c_g^{\nu} , \qquad [32]$$

aufgestellt, wo M das Molekulargewicht, c_g die Gewichtskonzentration und k und ν Konstanten sind. Diese Beziehung hat sich an einem umfangreichen experimentellen Material ausgezeichnet bewährt, wobei durchweg $\nu \approx 2$ gefunden wurde (vgl. loc. cit.). In neuester Zeit ist sie wieder durch die Messungen von Wannow (27) an Nitrozellulosen bestätigt worden. Man kann daher sagen, daß eine gültige Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen auf Gl. [32] mit $\nu \approx 2$ führen muß.

Die ersten Versuche zur theoretischen Begründung der Gl. [32] wurden von Haller (22, 23) unternommen. Diese Arbeiten würden von E. Hückel (24) und im Anschluß daran von Kratky und Mark (2) kritisiert. In einer späteren Arbeit (30) hat Haller die Fehler in seinen früheren Ableitungen beseitigt und eine einwandfreie Formulierung seiner zweifellos richtigen Grundgedanken gegeben.

Es ist verschiedentlich hervorgehoben worden [vgl. z. B. (11, 24)], daß bereits für ideale Lösungen in höheren Konzentrationen der osmotische Druck einem quadratischen Gesetz gehorcht. Die exakte Formel lautet nämlich

$$P = -\frac{RT}{V_{02}} \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \qquad [33]$$

Durch Reihenentwicklung folgt daraus

$$P = \frac{RT}{V_{02}} \left[\frac{n_1}{n_1+n_2} + {}^1/_2 \left(\frac{n_1}{n_1+n_2} \right)^2 + \cdots \right]. \qquad [34]$$

Aus Gl. [34] läßt sich entnehmen, daß, wenn die Konzentration auf das Volumen des reinen LM (V_{02}) bezogen wird, die van't Hoffsche Gleichung jedenfalls bis zu etwa 1molaren Lösungen noch eine gute Näherung darstellt. Dies ist experimentell von Morse an Rohrzuckerlösung bestätigt worden (26). Darüber hinaus gilt das quadratische Gesetz, um so besser, je näher die Partialvolumina der beiden Substanzen einander liegen.

Daraus ergibt sich, wie auch schon Haller (30) betont hat, daß die aus der Theorie der idealen Lösung folgende exakte Formel für den osmotischen Druck nicht zur Erklärung des osmotischen Verhaltens der Hochpolymeren herangezogen werden kann. Denn die van't Hoffsche Gleichung versagt hier in einem Gebiet, in welchem sie nach Gl. [34] unter allen Umständen noch gelten müßte und bei niedrigmolekularen Substanzen auch wirklich gilt. So zeigt z. B. nach Caspari [zit. nach (11)] Kautschuk vom Molekulargewicht 129000 in ca. $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung einen osmotischen Druck von $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ Atm., während aus dem van't Hoffschen Gesetz $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ Atm. folgen würde; hier liegt also schon eine Abweichung von fast 100 Proz. vor.

Die eigentliche Aufgabe bei der Begründung der Gl. [32] besteht somit weniger in der Ableitung der quadratischen Abhängigkeit von c_g, als vielmehr in dem Nachweis, daß

$$\varphi = \frac{k}{RT\, V_{02}/2\, M^2} = \frac{2kdM \cdot 100}{RT} > 1$$

(d = Dichte des LM, c_g in Gramm pro 100 ccm LM.). Für die zitierten Messungen von Caspari ist z. B. $\varphi = 1{,}6 \cdot 10^2$.

Der osmotische Druck P ist thermodynamisch definiert als der Überdruck, unter dem eine Lösung steht, welche sich durch eine semipermeable Membran im Gleichgewicht mit reinem LM befindet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$\mu_2 (T, P + p, n_1, n_2) = \mu_2 (T, p, 0, n_2). \qquad [35]$$

Aus Gl. [35] und [20] erhält man

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n_2} \ln (1-\gamma) + \frac{PV_{02}}{RT} [1 - {}^1/_2 \varkappa_2 (p+P)] - {}^1/_2 \frac{pP \varkappa_2 V_{02}}{RT} = 0. \qquad [36]$$

Da bei den hier betrachteten verdünnten Lösungen der Hochpolymeren der osmotische Druck nur relativ niedrige Werte erreicht, können die Glieder mit $\varkappa_2$ vernachlässigt werden und man erhält

$$P = -\frac{RT}{V_{02}} \frac{\partial \lambda}{\partial n_2} \ln (1-\gamma). \qquad [37]$$

Mit Benutzung von Gl. [17] wird daraus

$$P = -\frac{RT}{V_{02}} f(z) \ln (1-\gamma). \qquad [38]$$

Entwickelt man wie oben, so folgt

$$P = \frac{RT}{V_{02}} f(z) \left[\frac{n_1}{n_1+\lambda} + {}^1/_2 \left(\frac{n_1}{n_1+\lambda} \right)^2 + \cdots \right]. \qquad [39]$$

Berücksichtigt man zunächst nur das lineare Glied und vernachlässigt im Nenner n_1, was bei der Theorie der idealen Lösung unmittelbar zum van't Hoffschen Gesetz führt, so erhält man hier (c = Konzentration in mol/l LM)

$$P = \frac{RT}{V_{02}} \frac{f(z)\, n_1}{n_2 f(z) - n_1 a} = RTc \frac{1}{1 - \frac{aV_{02}}{f(z)} c}. \qquad [40]$$

Durch eine mit dem zweiten Gliede abbrechende Reihenentwicklung folgt hieraus

$$P = \frac{RT}{M} c_g + \frac{RT\, V_{02}}{M^2} \frac{a}{f(z)} c_g^2 \qquad [41]$$

und weiter für unendliche Verdünnung als Grenzwert

$$\lim_{c_g = 0} \frac{P}{c_g} = \frac{RT}{M}. \qquad [42]$$

Die Berücksichtigung des quadratischen Gliedes in Gl. [39] ergibt noch ein Glied

$$\frac{RTV_{02}}{M^2} \cdot \frac{f(z)}{\left(f(z) - a \frac{n_1}{n_2} \right)^2} c_g^2 \approx \frac{RTV_{02}}{M^2} \frac{c_g^2}{f(z)} \qquad [43]$$

in Gl. [41], welches, wie ohne weiteres ersichtlich, gegen das angeführte zu vernachlässigen ist.

Alle Konzentrationen sind im vorstehenden auf das Volumen des reinen LM bezogen.

Aus Gl. [34] und [41] findet man

$$\varphi = \frac{2a}{f(z)}. \qquad [44]$$

Daß $\varphi > 1$ ist, läßt sich durch folgende Überlegung zeigen. Nach Gl. [17] ist a die Zahl der virtuellen HPM, um welche die Gesamtzahl derselben im reinen LM durch die Angrenzung an ein reelles HPM vermindert wird. Diese Zahl ist wenigstens gleich dem Produkt aus der Zahl der

dem HPM direkt benachbarten Gitterpunkte ζ, der Zahl der von einem Gitterpunkt aus aufzubauenden HPM und einem Faktor α, welcher den Bruchteil der von $f(z)$ ausfallenden Möglichkeiten angibt. Man hat also

$$a > \alpha \cdot f(z) \cdot \zeta. \qquad [45]$$

Nun ist jedenfalls $\alpha > 0{,}1$, $\zeta > 10$ und somit nach Gl. [44] in der Tat $\varphi > 1$. Weiter ergibt sich aus [45], daß a und damit auch φ mit der Molekülgröße wächst, was ebenfalls der Erfahrung entspricht (2).

Zur genaueren Prüfung werde diese Überlegung nun auf einige Systeme angewandt, die zum wenigsten näherungweise als athermisch behandelt werden können. Dabei mögen zuerst die bereits erwähnten Messungen von Caspari an Lösungen von Kautschuk in Benzol betrachtet werden. Für $M = 129000$ wird $n \approx 2 \cdot 10^3$. Nimmt man im Sinne des benutzten Modells an, daß die Gitterpunkte durch Benzolmoleküle und Isoprenreste besetzt sind, so wird, wenn die Störung bei den entfernteren Gitterpunkten vernachlässigt wird, in Gl. [45] $\zeta \approx 10^4$. Der genaue Wert von α hängt von dem zugrunde gelegten Gittertyp ab. Es werde dafür gesetzt $\alpha \approx 0{,}5$. Dann wird nach Gl. [44] $\varphi \approx 10^4$. Dieser und zwei analog geschätzte Werte sind mit dem experimentell bestimmten [21] in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Stoff	*LM*	Mol.-Gew.	T (° C)	$n \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$	φ exper.	φ geschätzt
Kautschuk . .	Benzol	129 000	25	2,0	1,72	$1{,}6 \cdot 10^2$	10^4
Kautschuk . .	Benzin	94 200	25	1,5	1,38	$7{,}7 \cdot 10^1$	10^3—10^4
Guttapercha .	Benzol	37 000	25	0,5	0,18	$4{,}8 \cdot 10^0$	10^2

Wie man sieht, liegen die theoretischen Werte durchweg um 2 Größenordnungen höher. Hierfür kommen folgende Gründe in Betracht:

1. Die Lösungen von Kautschuk in organischen LM sind durchweg schwach endotherm (5, 23, 28). Dadurch wird der osmotische Druck gegenüber der athermischen Lösung erniedrigt.

2. Die obigen Schätzungen gelten für die gestreckten Fadenmoleküle. In Lösungen sind aber verknäuelte Formen statistisch bevorzugt (4, 29); für diese ist die Zahl der benachbarten Gitterpunkte wohl wesentlich niedriger anzusetzen.

3. Es ist anzunehmen, daß die Zahl benachbarter Gitterpunkte in der Flüssigkeit kleiner ist als in einem festen Gitter, wie es hier als Modell zugrunde gelegt wurde.

Den obigen Rechnungen läßt sich folgendes über den osmotischen Druck hochpolymerer Substanzen entnehmen:

1. Für den Grenzfall unendlicher Verdünnung gilt das van't Hoffsche Gesetz (Gl. [42]).

2. Die Abweichungen bei endlichen Konzentrationen lassen sich im Prinzip aus dem Größenunterschied zwischen HPM und LMM erklären, ohne daß es dazu der Annahme besonderer Effekte, wie Solvatation usw. bedarf. Sie beruhen darauf, daß sich die Zahl der Vertauschungen für das einzelne HPM mit wachsender Konzentration vermindert. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die energetischen Effekte eine zusätzliche Rolle spielen (vgl. IX).

3. Die Ostwaldsche Gleichung (Gl. [41]) stellt die beiden ersten und in den meisten Fällen wichtigsten Glieder einer Entwicklung nach Potenzen von c bzw. c_g dar. Diese Möglichkeit ist bereits von dem Autor (11) in Betracht gezogen worden. Die Abweichungen des Exponenten von 2 beruhen im wesentlichen auf der Vernachlässigung der höheren Glieder und eventuell auf zusätzlichen Effekten. Die Konzentration ist auf das reine LM zu beziehen, was bereits von Wo. Ostwald (21) empirisch gefunden wurde.

4. Die genauere Formel (Gl. [40]) hat mathematisch dieselbe Gestalt wie die Buddesche Gleichung mit $k = k' c$. Die Deutung ist jedoch eine wesentlich andere. Die mit zunehmender Konzentration geltende Reihenfolge der Gl. [42, 41, 40] ist identisch mit der von Adair (25) an Proteinlösungen empirisch gefundenen. Für gleiche Größe der gelösten Moleküle und der LMM gehen Gl. [38] und [39] in Gl. [33] und [34], Gl. [40] und [41] in das van't Hoffsche Gesetz über.

5. Da die Zahl der einem HPM benachbarten Gitterpunkte bei gleichem n für ein sphärisches Molekül viel kleiner ist als für ein Fadenmolekül, so folgt aus Gl. [44] und [45], daß bei letzteren die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz viel größer sein müssen. Auch dies stimmt mit der Erfahrung überein.

IX. Die Solvatation.

Die durch die innere Beweglichkeit der HPM bedingten Effekte (dynamische Solvatation, Immobilisierung des LM nach Ostwald) sind in der obigen Theorie der athermischen Lösung bereits enthalten. Sie beeinflussen Absolutwert und Konzentrationsabhängigkeit der Größe λ. Dagegen muß die Bindung des LM durch molekulare

Anziehungskräfte (Adsorptions-Solvatation nach Ostwald) zusätzlich berücksichtigt werden. Diese hat zur Folge, daß nicht mehr alle Konfigurationen gleiche Energie und damit gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, da bei der Annäherung zweier HPM die Solvathüllen zerstört werden und die betreffende Energie aufgewendet werden muß. Da es sich um Abstoßung der HPM handelt, können die Fälle, in denen mehr als zwei HPM sich nähern, vernachlässigt und das zwischenmolekulare Potential nur als Funktion des Abstandes und der Orientierung der HPM behandelt werden. Man kann dann mittels des Boltzmannschen *e*-Satzes zunächst die mittlere Abweichung von der gleichmäßigen Verteilung und weiter die zugehörige Änderung der inneren Energie berechnen. Daraus folgt rein thermodynamisch (mittels der Gleichung von Gibbs-Helmholtz) der Zusatzterm zum thermodynamischen Potential der Lösung. Die Durchführung dieser Überlegung läuft im wesentlichen auf die von Haller (23) ausgeführte Rechnung heraus (in welcher jedoch fälschlich die innere statt der freien Energie benutzt ist, worauf schon Hückel (24) hingewiesen hat) und ergibt in der Gleichung für den osmotischen Druck ein in c (bzw. c_g) quadratisches Glied, was wieder die Ostwaldsche Gleichung bestätigt.

Wesentlich kompliziertere Verhältnisse sind zu erwarten, wenn die einzelnen Konfigurationen beweglicher HPM verschiedene Energie besitzen, oder sich der durch die Solvatation bedingten Abstoßung weitreichende zwischenmolekulare Anziehungskräfte der HPM überlagern, oder Mizellbildung stattfindet, sowie wenn freie elektrische Ladungen anwesend sind. Auf diese Fragen soll jedoch hier nicht näher eingegangen werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Ansatz zur statistischen Berechnung der athermischen Lösung hochpolymerer Substanzen, welche der idealen Lösung niedrigmolekularer Substanzen entspricht, gegeben. Der Grundgedanke desselben ist, daß für die Zahl der Komplexionen nicht die Zahl der LMM, sondern die Zahl der möglichen Anordnungen für die HPM, die als „virtuelle HPM" bezeichnet werden, maßgebend ist.

2. Auf Grund dieses Ansatzes wird eine Formel für das thermodynamische Potential der verdünnten athermischen Lösung abgeleitet.

3. Die Abhängigkeit der Größe λ von der Gestalt, Größe und Beweglichkeit der HPM sowie der Konzentration wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß der in der Gleichung für das thermodynamische Potential der athermischen Lösung auftretende „virtuelle Molenbruch" in den gewöhnlichen Molenbruch übergeht, wenn die Moleküle des LM und der gelösten Substanz von gleicher Größe sind, und somit die Theorie der athermischen Lösung eine Verallgemeinerung der Theorie der idealen Lösung darstellt.

4. Mittels der chemischen Potentiale wird das Dampfdruckgleichgewicht der athermischen Lösung berechnet. Es ergibt sich, daß das Raoultsche Gesetz hier, im Gegensatz zur idealen Lösung, nur als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung gilt. Für endliche Verdünnung wird eine Näherungsformel angegeben. Sie wird qualitativ durch das Experiment bestätigt.

5. Es wird eine Gleichung für den osmotischen Druck der athermischen Lösung abgeleitet und gezeigt, daß als Grenzgesetz für unendliche Verdünnung das van't Hoffsche Gesetz, in zweiter Näherung die von Wo. Ostwald angegebene Gleichung und noch genauer eine formal der Buddeschen Beziehung analoge Gleichung gilt. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden von G. S. Adair an Proteinlösungen. Das osmotische Verhalten der Hochpolymeren ist damit im Prinzip aus ihrer Molekülgröße erklärt. Die Theorie wird auf einige osmotische Messungen angewendet und der Unterschied im osmotischen Verhalten von sphärischen und Fadenmolekülen gedeutet.

6. Die Bedeutung der zusätzlichen energetischen Effekte wird kurz besprochen.

Schrifttum.

1. M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe (Dresden und Leipzig 1936).
2. O. Kratky und H. Mark, Anwendung physikalischer Methoden zur Erforschung von Naturstoffen. Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **1**, 255 (1938).
3. Wo. Pauli und E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933).
4. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie Bd. I (Leipzig 1940).
5. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie Bd. II (Leipzig 1940).
6. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, Bd. III, 1, Thermodynamik (Braunschweig 1926).
7. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, Bd. III, 2; K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme (Braunschweig 1925).
8. E. A. Guggenheim, On the Statistical Mechanics of Dilute and of Perfect Solutions, Proc. Roy. Soc. London (A), **135**, 181 (1932).
9. G. V. Schulz, Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen, Fortschr. Chem. Phys. Techn. makromol. Stoffe, Bd. II, 49 (1942).
10. A. Dobry, Über das Molekulargewicht und die Viskosität der Hochpolymeren, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937).
11. Wo. Ostwald, Über Osmose und Solvatation disperser Systeme, Z. physik. Chem., Abt. A **159**, 375 (1932).
12. R. H. Fowler und G. S. Rushbrooke, An At-

tempt to extend the Statistical Theory of Perfect Solutions, Trans. Faraday Soc. **33**, 1272 (1937).
13. J. D. Bernal, An Attempt at a Molecular Theory of Liquid Structure, Trans. Faraday Soc. **33**, 27 (1937).
14. R. P. Bell und O. Gatty, Philos. Mag. (7), **19**, 66 (1935). (Die Arbeit war im Original nicht zugänglich.)
15. R. P. Bell, Relations between Energy and Entropy of Solution and their Significance, Trans. Faraday Soc. **33**, 496 (1937).
16. Kirkwood, Chem. Rev. **19**, 274 (1936). (Die Arbeit war im Original nicht zugänglich.)
17. J. H. Hildebrand, Intermolecular Forces in Solutions, Trans. Faraday Soc. **33**, 144 (1937).
18. K. H. Meyer und R. Lühdemann, Über das Verhalten höhermolekularer Verbindungen in Lösung, Helv. chim. Acta **18**, 307 (1935).
19. E. A. Guggenheim, The Theoretical Basis of Raoults Law, Trans. Faraday Soc. **33**, 151 (1937).
20. E. Budde, Über die Abweichungen der Gase, insbesondere des Wasserstoffs vom Mariotteschen Gesetz, J. prakt. Chem. **9**, 30 (1874).
21. Wo. Ostwald, Zur Kenntnis der allgemeineren Solvatationsgleichung kolloider Systeme, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).
22. W. Haller, Zur Theorie der Kolloidosmose, Kolloid-Z. **49**, 74 (1929).
23. W. Haller, Molekülgestalt und Solvatation, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).
24. E. Hückel, Zur Theorie binärer Lösungen, Z. Elektrochem. **42**, 753 (1936).
25. G. S. Adair, A Theory of Partial Osmotic Pressures and Membrane Equilibria, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 573 (1928).
26. W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl. (Stuttgart 1926).
27. H. A. Wannow, Über die Abhängigkeit der Viskosität von Nitrozelluloselösungen vom Veresterungsgrad, Kolloid-Z. **102**, 29 (1943).
28. F. Hartner, Die Grenzflächenenergie zwischen Kautschuk und Füllstoffen, Kolloid-Beih. **30**, 83 (1930).
29. H. A. Stuart, Form und Beweglichkeit von Fadenmolekülen im Modellversuch, Naturwiss. **31**, 123 (1943).
30. W. Haller, Zur Theorie des osmotischen Druckes kolloider Lösungen, Kolloid-Z. **78**, 341 (1937)

Aus der Kunststoffrohstoff-Abteilung der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

31. Mitteilung.

Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid.

Von F. Würstlin (Ludwigshafen a. Rhein).

1. Meßmethoden der Weichmachung.

Die äußere Weichmachung hochpolymerer Stoffe hat in den letzten Jahren sehr große Bedeutung erlangt. Sie hat den Anwendungsbereich verschiedener hochpolymerer Produkte stark erweitert, da man mit Hilfe der Weichmachungsmittel aus ursprünglich harten Produkten weichgummiähnliche Massen herstellen kann. Im Laufe der Jahre hat man schon unzählige Produkte der verschiedensten chemischen Konstitutionen auf ihre weichmachenden Eigenschaften untersucht und hat so auch schon eine Reihe brauchbarer Weichmacher gefunden. Obwohl sich bei diesen Untersuchungen manche chemische Körperklasse offensichtlich als besonders geeignet erwies, brauchbare Weichmacher zu liefern, weiß man doch bisher noch nicht viel über den konstitutionellen Zusammenhang zwischen hochpolymerer Substanz und Weichmacher.

Bei allen diesen Untersuchungen überprüft man die Weichmachung an Hand der mechanischen Werte. Ausgehend vom reinen hochpolymeren Produkt zeigt sich die Weichmachung an durch Erhöhung der Zerreißdehnung, durch mehr oder weniger starkes Absinken der Zerreißfestigkeit, durch Abnahme der Härte usw. Die mechanischen Werte sind jedoch oft nicht exakt genug, um einen Vergleich zwischen zwei Weichmachern ziehen zu können. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die zu untersuchende Probe in einer Form vorliegt (z. B. als dünner Lacküberzug oder als dünne Folie), die ohnehin die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erschwert. Gegenüber dieser mechanischen Messung hat sich eine elektrische Meßmethode, die im folgenden beschrieben werden soll, bestens bewährt.

Jede Weichmachung einer hochmolekularen Substanz bedeutet eine Erniedrigung ihrer Viskosität, die allerdings absolut immer noch so hoch sein kann, daß sie mit den üblichen Apparaturen der Viskosimetrie nicht meßbar ist und nur durch eine Meßmethode erfaßt werden kann in einer Art, wie sie beispielsweise von E. Jenckel[1]) angegeben wurde. Die Viskositätserniedrigung wird im allgemeinen auch elektrisch erfaßbar sein, da bei allen nichtmetallischen Stoffen Ionenleitung vorliegt, deren Intensität der Viskosität umgekehrt proportional ist. Es ist so zu erwarten, daß eine Viskositätsveränderung durch Weichmachung sich in der Leitfähigkeit bemerkbar macht. Entsprechende Versuche an weichgemachten Polyvinylchloridmassen bestätigten dies[2]).

Auch mit rein dielektrischen Messungen ist die Weichmachung zu verfolgen. Viele hochmolekularen polaren Substanzen zeigen bekannt-

[1]) E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **184**, 309 (1939).
[2]) F. Würstlin, Kunststoff-Technik **11**, 269 (1941); K. Leilich, Kolloid-Z. **99**, 107 (1942).

lich die Erscheinung der anomalen DK-Dispersion[3]). Die Debyesche Theorie ist zwar nicht mehr anwendbar auf die anomale DK-Dispersion hochmolekularer Stoffe, und einige neuere Versuche der Ausdehnung dieser Theorie auf hochmolekulare Festkörper[4]) führten noch nicht so weit, um damit die quantitativen Erscheinungen erklären zu können, da ja die Intensität der anomalen DK-Dispersion im wesentlichen von der Zahl der sich orientierenden polaren Gruppen und der Amplitude ihrer Orientierungsbewegungen abhängt, beides also Größen, über die wir keine Angaben machen können. Es wird aber ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Lage des Dispersionsgebietes und der Viskosität bleiben, der uns genügt, um damit die Weichmachung dielektrisch verfolgen zu können.

Die anomale DK-Dispersion kann entweder bei konstanter Temperatur durch Variation der Frequenz des Wechselfeldes gemessen werden oder bei konstanter Frequenz durch Variation der Temperatur. Die folgenden Messungen sind nach der zweiten Methode ausgeführt worden, und zwar aus folgendem Grund: Nimmt man an, daß es sich bei der Orientierungspolarisation hochmolekularer Substanzen nicht um eine einzige Relaxationszeit handelt, sondern wahrscheinlich um ein mehr oder weniger breites Band von Relaxationszeiten, so benötigt man zum Überstreichen des Dispersionsgebietes einen Frequenzbereich, der dem Relaxationsbereich etwa proportional ist. Berücksichtigt man jedoch die steile Viskositäts-Temperaturkurve der hochmolekularen Substanzen, so ist zu erwarten, daß man denselben Bereich der Relaxationszeiten schon mit einer geringen Temperaturspanne überstreichen kann. Unsere Überlegung sehen wir bestätigt in den folgenden in dem Schrifttum veröffentlichten experimentellen Ergebnissen[5]). Es wurde die anomale DK-Dispersion an weichgemachtem Polyvinylchlorid mit beiden Methoden bestimmt und man fand, daß bei Variation der Frequenz eine Verschiebung der Frequenz um zwei Größenordnungen dieselbe Wirkung auf die dielektrischen Werte erzielte wie eine Temperaturveränderung um 10° C bei der Messung durch Temperaturvariation.

Unsere eigenen Messungen wurden so mit konstanter Frequenz (50 Hz) unter Variation der Temperatur durchgeführt. Gemessen wurde die Dielektrizitätskonstante, und der Verlustfaktor. Da in der Hauptsache die temperaturmäßige Lage des Dispersionsgebietes interessierte, beziehen sich alle Angaben über die Temperatur des Dispersionsgebietes auf die Verlustfaktorkurven, da der Maximalverlauf der DV-Kurven eine exaktere Angabe der charakteristischen Temperatur gestattet als die S-förmig gekrümmte Kurve der DK. Weiter ist noch zu beachten, daß der DV eine von der Dimension des Prüflings vollständig unabhängige Zahl ist, so daß man hierzu keine bestimmte Probenform vorschreiben muß, während zur Bestimmung der DK die Dimension des Prüflings und somit eine bestimmte Probenform erforderlich ist.

2. Dielektrische Messungen an weichgemachtem Polyvinylchlorid und anderen Vinylpolymerisaten.

Mit Polyvinylchlorid (Igelit PCU Marke K) und dem Weichmacher Teolan P wurden Massen mit den Konzentrationsverhältnissen Igelit/Weichmacher 100/0, 95/5, 90/10 usw. in üblicher Weise als Felle von ca. 0,5 mm Dicke hergestellt. An diesen Fellen wurde der Verlustfaktor bei 50 Hz mit ca. 4 kV/cm in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 aufgezeichnet. Bei allen Massen erhält man also den für die anomale DK-Dispersion üblichen Kurvenverlauf des Verlustfaktors. Die maximale Höhe und die Gestalt der Kurven soll nicht diskutiert werden. Es interessiert hier in erster Linie die temperaturmäßige Lage der Kurven. Man erkennt aus der Abbildung, daß mit fortschreitender Weichmachung die Maxima immer weiter nach tieferen Temperaturen rücken.

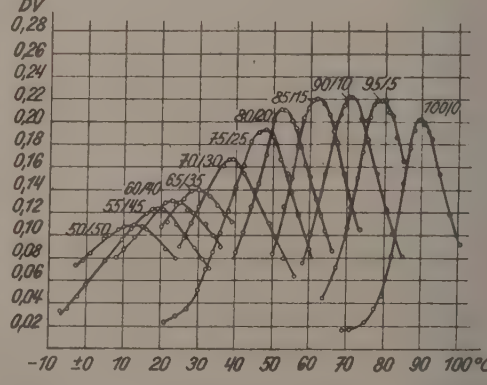


Fig. 1. DV = f (Temperatur) bei 50 Hz für Weichmassen Igelit PCU/Teolan P.

Führt man mit einem anderen Weichmacher dieselben Untersuchungen durch, so erhält man ähnliche Kurvenscharen wie in Fig. 1. Je stär-

[3]) F. H. Müller, Ergebn. exakt. Naturwiss. **17**, 164 (1938); P. O. Schupp in Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. 1 (Leipzig 1942), 227ff.

[4]) W. Holzmüller, Physik. Z. **42**, 273 (1941); R. M. Fuoss und I. G. Kirkwood, J. Amer. chem. Soc. **63**, 385 (1941); R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2401 (1941).

[5]) J. M. Davies, R. F. Miller und W. F. Busse, J. Amer. chem. Soc. **63**, 361 (1941).

ker dabei die weichmachende Wirkung des Weichmachers ist, in desto größeren Schritten vollzieht sich die Verschiebung der Kurven nach den niederen Temperaturen. Bei vielen Weichmachern läßt sich die Weichmachung dielektrisch nicht mehr verfolgen bei einem Igelit/Weichmacher-Verhältnis von 50/50. Bei allen DV-Kurven weichgemachter Igelitmassen tritt nämlich bei höheren Temperaturen ein zweiter Anstieg des DV ein, der nicht mehr dielektrisch, sondern durch Gleichstromleitfähigkeit bedingt ist. Mit zunehmender Weichmachung kann dieser zweite Anstieg immer näher an das Maximum heranrücken und schließlich das Maximum sogar überdecken (s. Abb. 2).

Alle diese dielektrischen Kurven für die verschiedenen Weichmacher kann man nun folgendermaßen zusammenfassen: Jede Masse ist durch das Verhältnis Igelit zu Weichmacher und außerdem durch die Temperatur, bei der die DV-

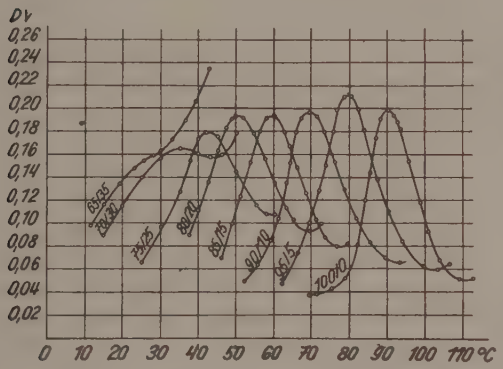


Fig. 2. DV = f (Temperatur) bei 50 Hz für Weichmassen Igelit PCU/Trikresylphosphat G.

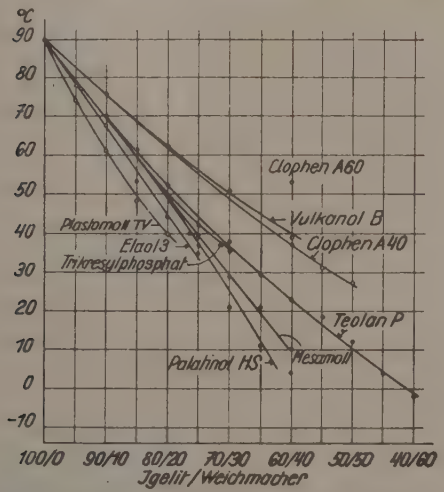


Fig. 3. Temperatur des DV-Maximums der anomalen DK-Dispersion von Igelit-Weichmassen mit verschiedenen Weichmachern.

Kurve ihr Maximum besitzt, zu charakterisieren. Trägt man diese Temperatur über der Konzentration auf, so erhält man für jeden Weichmacher eine Kurve, die, ausgehend von der entsprechenden Temperatur des reinen Igelits (ca. 90° C), mit wachsendem Weichmacheranteil immer weiter abfällt. Die vom selben Punkt der Temperatur des reinen Igelits ausgehenden Kurven unterscheiden sich durch ihre verschiedene Neigung: Ein wenig weichmachender Weichmacher liefert eine flache Kurve, ein stark weichmachender Weichmacher liefert eine steile Kurve (s. Fig. 3).

Die Genauigkeit, mit der sich die Temperatur des DV-Maximums bestimmen läßt, ist bei wenig weichgemachten Massen etwa $\pm 0{,}5°$ C. Bei Massen mit höherem Weichmachergehalt sinkt die Genauigkeit bis auf ca. $\pm 2°$ C ab, da die weichen Massen relativ flache DV-Kurven liefern. Mit diesen Zahlen ist die Reproduzierbarkeit an ein und demselben Prüfling gemeint. Wenn es sich dagegen darum handelt, zwei getrennt hergestellte Massen zu vergleichen, die mit gleichen Mengen Igelit und Weichmacher hergestellt wurden, so kann man unter Umständen größere Abweichungen finden, wenn die Verarbeitungsmethoden nicht genügend berücksichtigt wurden.

Ähnlich den in den Fig. 1 bis 3 gezeigten Messungen an weichgemachtem Polyvinylchlorid haben wir auch an anderen Vinylpolymerisaten die Weichmachung dielektrisch verfolgt. Voraussetzung für diese Methode ist natürlich, daß das betreffende Vinylpolymerisat selbst eine ausgeprägte anomale DK-Dispersion zeigt. Auf Polystyrol, Polyisobutylen und ähnlichen ist also diese Methode nicht anwendbar. Auch auf manche an sich polaren Polymerisate ist die Methode nicht anwendbar, wenn eben trotz Anwesenheit polarer Gruppen sich keine oder nur eine ungenügende anomale DK-Dispersion zeigt. Das ist der Fall beim Polymethakrylsäuremethylester, dessen polare Gruppe in ihrer Beweglichkeit durch den Einbau der CH_3-Gruppe offenbar stark gehindert ist, was aus einer Gegenüberstellung mit dem Polyakrylsäuremethylester hervorgeht. Eine sehr ausgeprägte anomale DK-Dispersion, welche die des Polyvinylchlorids an Intensität übertrifft, liefert dagegen das Polyvinylazetat, was nach Mead und Fuoss[8]) darauf zurückzuführen ist, daß die Bindungen der Azetat-Dipole an die Kette sehr viel beweglicher sind als die der C—Cl-Dipole.

Alle in Fig. 4 verwendeten hochmolekularen Substanzen waren technische Produkte. Die nach Fikentscher charakterisierte Polymeri-

[8]) D. J. Mead und R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. 63, 2832 (1941).

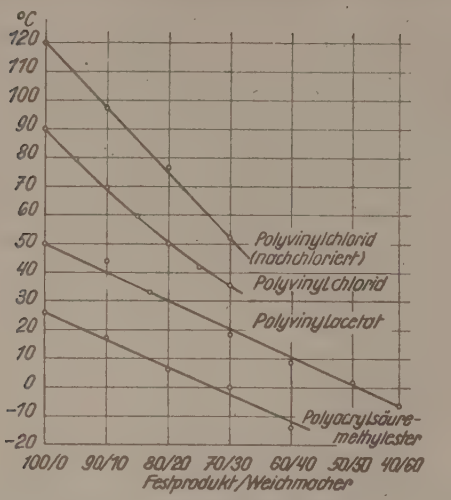


Fig. 4. Temperatur des DV-Maximums der anomalen DK-Dispersion in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis Festprodukt/Trikresylphosphat.

Tabelle I.

Weichmacher	Mischungsansatz für anomale DK-Dispersion bei 40° C	Viskosität des Weichmachers 40° cP
Vulkanol B	61/39	55
Clophen A 40	62/38	32
Teolan P	72/28	51
Trikresylphosphat G	73,5/26,5	26
Weichmacher J 1215		26
Mesamoll		78
Palatinol HS	75,5/24,5	23
Palatinol K	76/24	17
Elaol 3	78/22	15
Weichmacher ED 242	78/22	15
Weichmacher ED 140		9,5
Palatinol F	79/21	13,5
Weichmacher K 1204	79,5/20,5	4,5
Plastomoll TV	80/20	10
Plastomoll KF		7,0
Weichmacher J 1203		7,7

sationsgröße[7]) ergab bei allen vier Produkten k-Werte > 50.

3. Viskosität und anomale DK-Dispersion weichgemachter Polyvinylchloride.

In Fig. 3 wurde die unterschiedliche Wirkung der Weichmacher an Hand der verschiedenen Neigung der Kurven gezeigt. Man kann die Unterschiede der Weichmacher auch auf folgende Art zahlenmäßig erfassen: Legt man in Fig. 3 in einer bestimmten Höhe, beispielsweise durch $t = 40°$ C, eine Waagrechte durch die Zeichnung, so schneidet diese Gerade jede Weichmacherkurve in einem Punkt, der durch ein bestimmtes Verhältnis Igelit/Weichmacher ausgezeichnet ist. Die Zahl besagt, daß unter der Berücksichtigung gleicher Herstellungsbedingungen die Masse mit dem bestimmten Mischungsverhältnis eine anomale DK-Dispersion aufweisen würde mit dem Maximum des DV bei 40° C. Auf diese Weise kommt man zu Tabelle I, in der verschiedene Weichmacher nach ihrer weichmachenden Wirkung geordnet sind. Oben stehen die wenig, unten die gut weichmachenden Weichmacher (die rechts stehenden Viskositäten der Weichmacher sollen später diskutiert werden).

In der Tabelle I sind auch einige Weichmacher ohne das zugehörige Mengenverhältnis von Igelit zu Weichmacher enthalten. Bei diesen Weichmachern ließ sich die entsprechende Kurve der Fig. 3 wegen der oben erwähnten Störung durch die Leitfähigkeit nicht bis 40° C verfolgen. Aus den Anfangswerten der Kurve war aber zu entnehmen, daß z. B. Palatinol K in seiner weichmachenden Wirkung zwischen Trikresylphosphat und Mesamoll stehen muß. Derartige Weichmacher sind dann nach ihrer weichmachenden Wirkung in die Tabelle ohne das entsprechende Mengenverhältnis eingeordnet. Zur Tabelle I ist noch zu bemerken, daß jede ermittelte Zahl selbstverständlich nur für den bestimmten untersuchten Weichmacher gilt, der als technisches Erzeugnis in mehr oder weniger starkem Maße in seinen Eigenschaften schwanken kann. Die dielektrische Bewertung der Weichmacher selbst liefert jedoch, nach Parallelversuchen zu urteilen, dieselbe Bewertung wie die sonst übliche Prüfmethodik über die mechanischen Eigenschaften.

Nach der Debyeschen Theorie der anomalen DK-Dispersion ist die Lage des Dispersionsgebiets über der Frequenz oder Temperatur viskositätsbedingt. Auch für unsere Dispersionsmessungen wird dies zutreffen, so daß man damit die Möglichkeit besitzt, aus den Dispersionsmessungen auf die Viskosität zu schließen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß man damit eine „innere" Viskosität erfaßt, die im Sinne der Überlegungen von W. Kuhn auf die Mikro-Brownsche Bewegung der Kettenelemente zurückgeht und die durchaus nicht mit einer auf die Makro-Brownsche Bewegung zurückgehenden Viskosität übereinstimmen muß. Trotzdem scheinen aber Zusammenhänge zwischen Mikro- und Makro-Brownscher Viskosität vorhanden zu sein, wie aus folgendem hervorgeht.

Die Temperatur des Dispersionsgebietes ist, wie später gezeigt werden soll, immer um ca. 10—40° C höher als die der Einfriertemperatur ET. Beide Temperaturen kennzeichnen den Beginn der Beweglichkeit gewisser Teilstücke der

[7]) H. Fikentscher, Cellulosechem. 13, 58 (1932).

Kettenmoleküle. Der grundsätzliche Unterschied beider Methoden ist ihre verschiedene Versuchsgeschwindigkeit. Die elektrische Methode mißt schneller als die mechanische und deshalb immer bei höheren Temperaturen bzw. niedrigerer Viskosität. Da man annimmt, daß der Einfriervorgang der ET sich immer bei derselben Viskosität (ca. 10^{13} Poise) abspielt, ist das dann auch bei der parallelen DK-Dispersion zu vermuten.

Daß diese Überlegung mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmt, geht aus der Tabelle II hervor. Es wurde hier an einigen Igelitweichmassen, die in ihrer Zusammensetzung etwa denen der Tabelle I entsprechen, bei 40° C unter sonst gleichen Bedingungen die Zerreißdehnung gemessen (die weiteren in Tabelle II stehenden Zahlen werden später erläutert). Wie die Tabelle II zeigt, liegen die Zerreißdehnungen zwischen 215 und 410 Proz. Man kann also aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung entnehmen, daß die Igelitweichmassen, bei der Temperatur ihres DV gemessen, etwa gleiche Fließfähigkeit aufweisen. Dieser Befund deckt sich mit dem von Davies, Miller und Busse, die feststellten, daß weichgemachte Polyvinylchloride, bei der Temperatur der anomalen DK-Dispersion gemessen, gleiche Härte besitzen.

Die anomale DK-Dispersion bedeutet also für uns eine indirekte relative Viskositätsmeßmethode, die uns wenigstens für die Igelitweichmassen die Temperaturen liefert, bei denen die C—Cl-Dipole etwa gleiche Beweglichkeit besitzen. Aber wir haben damit für jede Masse erst einen Viskositätspunkt, und für die technische Anwendung dieser Massen ist die Kenntnis des Viskositäts-Temperatur-Kurvenverlaufs von größter Bedeutung. Man erkennt dies deutlich bei der Verwendung weichgemachter Polyvinylchloridmassen in der Kabelindustrie. Von den Igelitkabeln verlangt man einerseits bei Raumtemperatur und darüber einen möglichst hohen Isolationswiderstand und andererseits bei tiefen Temperaturen eine ausreichende Weichheit der Isolierschicht, die genügende Kältefestigkeit ergibt. Das sind zwei konträre Bedingungen, denn den hohen Isolationswiderstand erhält man nur bei Anwendung geringster Weichmachermengen, die gute Kältefestigkeit dagegen durch Verwendung größerer Weichmachermengen. Für jeden Weichmacher sind also für diesen speziellen Verwendungszweck die Mischungsverhältnisse zu suchen, die sowohl der einen als auch der anderen Bedingung gerecht werden. Bei scharfen Bedingungen wird für manchen Weichmacher überhaupt keine Weichmasse gefunden werden können, die den Bedingungen entspricht. Es werden dagegen alle die Weichmassen große Aussicht haben, den Bedingungen zu entsprechen, die eine flache Viskositätskurve besitzen, da damit die Erhärtung bei Abkühlung hinausgeschoben wird.

Tabelle II.

Weichmacher	Konzentrations-Verhältnis Igelit/ Weichmacher	Temperatur der anomalen DK-Dispersion	Zerreißdehnung in Proz. bei 40° C	Zerreißdehnung in Proz. bei 0° C	Verhältnis der Zerreißdehnungen	Kältefestigkeit nach VDE 0285	Viskositätssteilheit des Weichmach. $\eta_{0°}-\eta_{40°}$
Vulkanol B	60/40	39°	410	17	24,2	+20/+16	95
Clophen A 40.	60/40	37°	360	40	9,0	—	58
Palatinol HS.	75/25	37°	290	50	5,8	+12/+ 4	13
Palatinol F	80/20	41,5°	230	50	4,6	+14/+ 2	6,8
Weichmacher J 1212 .	80/20	40°	215	50	4,3	+ 8/+ 4	6,3
Plastomoll TV	80/20	40°	245	95	2,6	+ 2/— 1	5,7

Es besteht also größtes Interesse, die Viskositätskurve der Weichmassen über einen größeren Temperaturbereich kennen zu lernen. In vielen Fällen wird es dabei genügen, wenn man die Viskositätssteilheit verschiedener Massen miteinander vergleichen kann, ohne den absoluten Wert der Viskosität zu kennen. Diese Feststellung kann man mit elektrischen oder mechanischen Meßmethoden erzielen. Mißt man z. B. die anomale DK-Dispersion statt nur mit 50 Hz mit verschiedenen anderen konstanten Frequenzen, so erhält man für jede Frequenz eine Temperatur des DV-Maximums. Es ist zu erwarten, daß die Temperaturen um so näher zusammenliegen, je steiler die Viskositätskurve der untersuchten Masse ist. Der Nachteil der Methode ist aber der, daß man von 50 Hz ausgehend praktisch nur zu höheren Frequenzen, also auch zu höheren Temperaturen der DV-Maxima übergehen kann und damit das interessante Gebiet der tiefen Temperaturen gar nicht erreicht. Eine zweite Möglichkeit, die Viskositätssteilheit einer Masse elektrisch zu verfolgen, ist mit der Messung des spezifischen Widerstandes gegeben, der bei einer Ionenleitung proportional der Viskosität ist. Will man den spezifischen Widerstand und damit die ihm proportionale Viskosität bis ins Gebiet der Kältefestigkeit ver-

folgen, so wird man jedoch mit der üblichen Meßmethode (Wheatstonesche Brücke oder direkte Widerstandsmessung) nicht mehr auskommen, da man in den meisten Fällen spezifische Widerstände über $10^{14}\,\Omega$ cm zu messen hat. In diesem Falle ist die elektrostatische Anordnung von Klingelhöffer und Jasper[8]) am Platze. Der relative Vergleich der Viskositätssteilheiten verschiedener Massen kann aber auch mit einfachen mechanischen Messungen ausgeführt werden, z. B. durch Messung der Härte oder des Fließvermögens mit Hilfe des Höppler-Konsistometers u. ä.

Wir verweisen wieder auf die Tabelle II, die wir jetzt ergänzen durch die bei 0° C gemessene Zerreißdehnung und die nach VDE 0285 gemessene Kältefestigkeit. Die bei der Kältefestigkeit angegebenen 2 Temperaturen bedeuten, daß die Proben bei der Bestimmung der Kältefestigkeit innerhalb dieses Temperaturbereiches brechen. Ein Vergleich der Zahlen zeigt deutlich, daß die 6 Massen, die bei 40° C etwa gleiche Zerreißdehnungen, also etwa gleiche Viskositäten aufweisen, bei 0° C dagegen weit auseinanderliegende viskosimetrische Werte ergeben.

Bildet man das Verhältnis der Zerreißdehnungen bei 40° und 0° C, so kommt man bei den verschiedenen Weichmachern zu überraschend weit auseinanderliegenden Zahlen, die einen eindeutigen Gang mit den in der nächsten Spalte stehenden Kältefestigkeiten in dem Sinne aufweisen, wie es oben angedeutet wurde: Massen hoher Viskositätssteilheit (hohes Verhältnis der bei 40° und 0° gemessenen Zerreißdehnungen) haben schlechte Kältefestigkeit wie Vulkanol B, Massen mit flacher Viskositätskurve wie Plastomoll TV haben dagegen gute Kältefestigkeit.

4. Zusammenhang zwischen Weichmacher und Weichmasse.

Es ist nun interessant, die vorstehend beschriebene Meßmethodik der Igelitweichmassen mit den Vorstellungen zu kombinieren, wie sie von Leilich vor kurzem entwickelt wurden. Während wir durch unsere dielektrischen Messungen vom reinen Polyvinylchlorid ausgehen und zu den weichgemachten Polyvinylchloridmassen kommen, geht Leilich gewissermaßen den umgekehrten Weg. Er geht von den Weichmachern aus und findet die Eigenschaften der Weichmacher in den weichgemachten Massen wieder. Man kann das Ergebnis seiner Untersuchungen in die zwei wesentlichsten Punkte kurz zusammenfassen:

1. Ein Weichmacher ist um so stärker wirksam, je niedriger seine Viskosität ist.
2. Je flacher die Viskositätskurve des Weichmachers verläuft, desto kältefester sind die damit hergestellten Weichmassen.

Den ersten Befund können wir mit unserer Tabelle I kombinieren, da dort verschiedene Weichmacher nach ihrer dielektrisch gemessenen Wirksamkeit eingeordnet wurden. Da es Weichmassen sind, deren DK-Dispersionsgebiet bei 40° C liegt, setzen wir in die Tabelle I die bei 40° C gemessenen Viskositäten der Weichmacher ein. Es zeigt sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung: Die nach den dielektrischen Messungen wirksamsten Weichmacher sind auch die mit geringster Viskosität. Es fällt nur eine grobe Ausnahme auf: Mesamoll. Der zweite Befund von Leilich kann in der Tabelle II berücksichtigt werden. Hier haben wir verschiedene Weichmassen mit bei 40° C gleicher Viskosität. Sie unterscheiden sich aber durch ihre Viskositätssteilheit, ausgedrückt durch das Verhältnis der Zerreißdehnungen von 40° C zu 0° C. Ergänzt man die Tabelle II durch das Verhältnis der Viskositäten von 0° zu +40° C der reinen Weichmacher, so erkennt man den von Leilich ausgesprochenen Zusammenhang zwischen Kältefestigkeit der Weichmassen und Viskositätssteilheit der Weichmacher.

Leilich kommt in seiner Arbeit auf die Solvatation des Weichmachers am Polyvinylchlorid zu sprechen und diskutiert dabei die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Konzentrationsverhältnis Igelit/Weichmacher. Man findet, daß ausgehend vom reinen Igelit die Zumischung von Weichmacher in einem verhältnismäßig großen Bereich (bei Trikresylphosphat bis etwa 80/20) keine Veränderung des spezifischen Widerstands bewirkt. Nach Leilich ist dies das Gebiet der primären Solvatation, in welchem die Solvathülle um die hochmolekulare Substanz bis zu ihrer Sättigung aufgebaut wird. Wird noch mehr Weichmacher zugeführt, so wird er außerhalb der Solvathüllen angelagert und ermöglicht so eine große Ionenbeweglichkeit, also einen Abfall des spezifischen Widerstandes bei wachsender Weichmacherzumischung. Es macht allerdings einige Schwierigkeit, sich vorzustellen, daß schon bei dem Verhältnis 80/20 (bei vielen Weichmachern tritt dies noch früher auf!) die Solvathülle gebildet sein soll. Das Verhältnis bedeutet nämlich, daß auf etwa 20—30 Vinylchloridgruppen ein Weichmachermolekül kommt.

Mißt man die anomale DK-Dispersion und den spezifischen Widerstand weichgemachter Polyvinylchloridmassen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration, so zeigen sich zwei verschiedene Tendenzen. Der spezifische Widerstand weist wie oben betont innerhalb eines ge-

[8]) H. Klingelhöffer und N. Jasper, Kunststoffe **29**, 223 (1939).

wissen Konzentrationsbereiches keine Abhängigkeit von der Konzentration auf, während das Gebiet der anomalen DK-Dispersion sich schon bei der geringsten Weichmacherzumischung verschiebt, wie die folgenden Zahlen zeigen. An reinem Polyvinylchlorid und an zwei mit wenig Trikresylphosphat weichgemachten Fellen erhielten wir die Temperatur des DV-Maximums mit einer Genauigkeit von ±0,5° C

100 /0	90° C,
99 /1	88° C,
98,5/1,5	86,5° C.

Die verschiedene Tendenz beider Meßmethoden liegt in der Meßmethodik begründet. Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes bedeutet eine „makromolekulare" Meßmethode, die mit dem eigentlichen chemischen Aufbau der Substanz wenig zu tun hat, sondern nur mit ihrem kolloiden Aufbau. Dieselbe Tendenz, nämlich Unabhängigkeit des Wertes von der Zumischung einer gewissen begrenzten Weichmachermenge, findet man auch bei den allgemeinen mechanischen Prüfmethoden wie Härte, Zerreißfestigkeit, Zerreißdehnung usw. Mit der dielektrischen Methode erfaßt man dagegen offenbar in irgendeiner Weise den chemischen Aufbau durch die Messung der Beweglichkeit der polaren Gruppen der hochmolekularen Substanz. Diese Tendenz der „mikromolekularen" Messung zeigt auch die schon erwähnte von E. Jenckel und K. Ueberreiter[9]) entwickelte Bestimmung der Einfriertemperatur ET. Diese mikromolekularen Meßmethoden sind somit besser befähigt wie die üblichen makromolekularen Methoden, einen Einblick zu gewinnen in die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Eigenschaften hochmolekularer Substanzen[10]).

Die weitgehende Parallelität der beiden Methoden kommt in der Tabelle III zum Ausdruck, in der für eine Reihe von weichgemachten hochmolekularen Substanzen sowohl die Temperatur des DV-Maximums der anomalen DK-Dispersion als auch die Einfriertemperatur ET angegeben ist. Es handelt sich hierbei um mit Trikreyslphosphat weichgemachte Massen, die schon in Fig. 4 enthalten sind. Wie schon oben betont, liegen die ET durchwegs unter den dielektrisch ermittelten Temperaturen, was in der Hauptsache auf die verschiedene Versuchszeit beider Methoden zurückzuführen ist. Bei der Messung mit 50 Hz haben wir mit einer Relaxationszeit $\tau = 0{,}0032$ Sek. zu rechnen. Bei der ET schätzen wir sie auf einige Minuten. (Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung war bei den Versuchen etwa 0,5°/Min.) Das Verhältnis der Relaxationszeiten ist also ca. $1:10^5$. Dies müßte dann auch etwa das Verhältnis der bei den beiden charakteristischen Temperaturen vorliegenden Viskositäten sein. Auf Polyvinylazetat bezogen würde es bedeuten, daß dessen Viskosität sich im Temperaturbereich von 50° C bis 27° C um ca. 5 Größenordnungen verändert, was durchaus annehmbar ist.

Tabelle III.

	weichgemacht mit Trikresylphosphat im Verhältnis	Temperatur der anomalen DK-Dispersion	Einfriertemperatur	Differenz beider Temperaturen
Polyvinylchlorid (nachchloriert) . .	100/0	120°	95	25
	90/10	97,5°	72	25,5
	80/20	75,5°	—	—
	70/30	52,5°	22	30,5
Polyvinylchlorid	100/0	90	78	12
	90/10	69,5	48	21,5
	80/20	50	22	28
	70/30	35,5	—4	40
Polyvinylazetat	100/0	50	27	23
	90/10	44	18	26
	83/17	34	7	27
	70/30	19	—15	34

Bei der Tabelle III fällt vor allem die allgemeine Tendenz auf, daß die Differenz zwischen der Einfriertemperatur und der Temperatur der anomalen DK-Dispersion mit wachsender Weichmachung zunimmt. Dies ist wieder mit dem Viskositätsverhalten der untersuchten Massen zu erklären, insofern, als mit der Zunahme der äußeren Weichmachung die Viskositätstemperatur-Steilheit der Massen nachläßt.

5. Zusammenfassung.

Es wird der Versuch unternommen, die Weichmachung von Polyvinylchlorid und ähn-

[9]) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **45**, 202 (1939); K. Ueberreiter, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 157 (1940).

[10]) E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).

lichen hochmolekularen Substanzen durch äußere Weichmacher nicht wie üblich mit mechanischen, sondern mit elektrischen Prüfmethoden nachzuweisen. Dabei wird die bekannte Tatsache benützt, daß polare hochmolekulare Substanzen wie Polyvinylchlorid in bestimmtem Temperaturgebiet eine anomale DK-Dispersion zeigen. Das Dispersionsgebiet verschiebt sich dann bei Weichmachung nach niederen Temperaturen. Es ist damit die Möglichkeit gegeben, eine vergleichende Beurteilung der Weichmacher in bezug auf ihre weichmachende Wirkung durchzuführen. Einige der gebräuchlichsten Igelit-Weichmacher sind so auf Grund der dielektrischen Messungen in eine Reihenfolge eingeordnet, die mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmt. Am selben Versuchsmaterial wird auch der von Leilich ausgesprochene Zusammenhang zwischen Weichmacher und Weichmasse untersucht und mit wenig Ausnahmen bestätigt gefunden. Demnach ist ein Weichmacher um so wirksamer, je geringer seine Viskosität, und die damit hergestellten Weichmassen um so kältefester, je geringer die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des reinen Weichmachers ist. Schließlich werden die dielektrischen Messungen noch ergänzt durch die Bestimmung der Einfriertemperatur. Es zeigt sich, daß beide Meßmethoden miteinander verwandt sind und die gefundenen Unterschiede leicht erklärt werden können.

* * *

Herrn Dr. Kling danke ich auch an dieser Stelle für wertvolle Anregungen und Ratschläge, Frl. Dr. Keller für ihre Unterstützung bei der Ausführung der Versuche.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Eine einfache Schnellbestimmungsmethode der maximalen Wasseraufnahme von Stoffen, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben.

Als 2. Beitrag nachträglich in dankbarer Verehrung zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald.

Von F. Horst Müller (Leipzig). (Eingegangen am 27. Mai 1943)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Wasserdurchlässigkeit organischer Folien[1]) ergab sich die Frage nach einer einfachen Meßmethode für die maximale Wasseraufnahme des Materials. Insbesondere sollte diese Methode auch noch sehr kleine Werte der Wasseraufnahme zu erfassen gestatten.

Bei der schließlich entwickelten und im folgenden beschriebenen Apparatur wurde die für kleinste Wassermengen besonders empfindliche manometrische Bestimmung gewählt, die schon bei der Apparatur zu Permeationsmessungen mit Erfolg Verwendung fand. Vorversuche zeigten bald, daß dieser Nachweis so empfindlich ist, daß schon sehr kleine Mengen des zu untersuchenden Stoffes genügen und daß damit ohne Schwierigkeiten sehr kleine Wasseraufnahmewerte noch meßtechnisch erfaßbar sein sollten[2]).

Die Bedeutung kleinster Meßproben liegt dabei nicht etwa in der Materialersparnis, sondern vor allem darin, daß man mit sehr dünnen Flittern oder mit Pulver als Probe auskommen und somit eine stark beschleunigte Gleichgewichtseinstellung erreichen kann. So können wiederum die Meßzeiten genau wie bei der Durchlässigkeit erheblich herabgesetzt werden[3]).

Fig. 1 zeigt das Prinzip der Apparatur. Die zu messende Probe befindet sich in einer Bohrung des Kückens *k* eines Hahns. Sie kann je nach Stellung des Hahnes mit dem Raum *A* oder dem Raum *B* in Verbindung gebracht werden. Ersterer besteht in einer evakuierbaren Glasapparatur mit angesetztem Flüssigkeitskölbchen, so daß die Probe reinem Wasserdampf ausgesetzt werden

[1]) F. H. Müller, Physik. Z. **42**, 48 (1941); Kolloid-Z. **100**, 355 (1942).

[2]) $1 \cdot 10^{-6}$ g Wasser in einem Kubikzentimeter ergeben einen Druck von ~ 1 torr. Bei einer Wasseraufnahme von 10 Proz. genügt also unter Umständen schon eine Probe von einigen Zehntel Milligramm der Substanz zur Messung.

[3]) Versuche nach der normalen Wägemethode erfordern normalerweise mindestens Tage, meist Wochen bis zur Gleichgewichtseinstellung, F. H. Müller in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 2. Auflage, Bd. I. Akad. Verlag (1942, Fig. 89), wenn man von den Fällen, in denen eine solche nicht stattfindet, absieht [Gummimischungen, H. Veith, Wiss. Veröff. Siemens-Werke Werkstoff-Sonderheft (1940, 318)]. Die vorliegende Meßmethode kommt für die Einzelmessung leicht mit Zeiten von einigen Minuten bis zu einer Stunde aus.

Außerdem stellt die hier beschriebene Meßmethode die genau passende Ergänzung zu der manometrischen Permeationsmessung dar; denn die Wasseraufnahme wird unter denselben Bedingungen ermittelt, die an der feuchten Seite der Folien herrschen (F. H. Müller, loc. cit.). Da oft die Quellungsisothermen kurz vor der Sättigung nochmals steil ansteigen (vgl. z. B. W. Weltzien, Kunstseiden, Leipziger Akad. Verlag 1930, R. Katz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 1926, ferner eigene nicht veröffentlichte Messungen), versagt die Wägemethode, die eine 100proz. Feuchtigkeit bei der Messung kaum zuläßt.

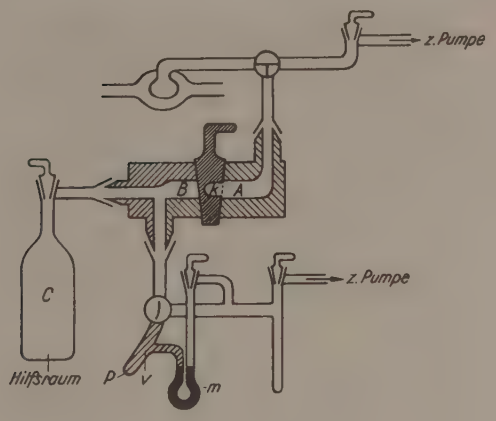


Fig. 1

kann. An den unteren Schliff, das heißt an den Raum *B* wird eine andere Glasapparatur angesetzt, die zum Nachweis der absorbierten Wassermenge dient. Sie ist von gleicher Art wie die bei den Permeationsmessungen verwendete[4]). Ein Quecksilbermanometer grenzt an der einen Seite an einen kleinen Raum mit Ausfriertasche, in den das Wasser aus der Probe durch Ausfrieren hineingezogen werden kann[5]).

Auch dieser untere Teil der Apparatur ist evakuierbar.

Eine Messung findet in folgender Weise statt: Die in der Kückenbohrung befindliche Probe wird zunächst eine gewisse Zeit t_1 dem Wasserdampf in Raum *A* ausgesetzt. Dann wird durch Drehung des Meßhahnes (nachdem die untere Apparatur evakuiert worden ist) die Kückenbohrung mit dem Raum *B* verbunden. Die Ausfriertasche des Meßvolumens *v* war dabei mit flüssiger Luft gekühlt und der Czako-Hahn in die in Fig. 1 gezeichnete Stellung gebracht. Das von der Probe aufgenommene Wasser wird nunmehr innerhalb einer Zeit t_2 nach dem Punkt *P* gesaugt. Nach Schließen des Czako-Hahnes und Erwärmen der Ausfriertasche erzeugt sie im Volumen *v* einen am Manometer *m* meßbaren Druck, aus dem bei bekannter Größe des Meßvolumens *v* unter geeigneten Bedingungen, genau wie bei der Permeationsmeßmethode, Rückschlüsse auf die Wassermenge gezogen werden.

Die Zeiten t_1 und t_2 sind so groß zu wählen, daß ihre weitere Erhöhung keine Änderungen des gemessenen Druckes *p* im Manometer *m* mehr bewirkt. Sie hängen wesentlich von der Form, insbesondere vom Zerteilungsgrad der Probe und vom Diffusionskoeffizienten des Wassers in dieser ab. Bei Filmen sollte die Meßzeit t so groß sein, daß der Wert $\frac{d^2}{t_l}$ ein Mehrfaches des äußeren Diffusionskoeffizienten *P* beträgt (d = Dicke des Filmes). Die Versuche haben gezeigt, daß sich mit $\frac{d^2}{t_l} \gtrsim 10\,P > 10\,D$ die notwendigen Zeiten t_1 und t_2 hinreichend gut abschätzen lassen. Der Permeationskoeffizient oder äußere Diffusionskoeffizient *P* ist stets größer, mindestens gleich dem Diffusionskoeffizienten *D* (inneren Diffusionskoeffizienten)[6]) und läßt sich mit der früher beschriebenen Apparatur leicht bestimmen.

Auch bei völlig unhygroskopischen Proben wird bei dem eben beschriebenen Meßprozeß mindestens eine Kückenbohrung voll Wasserdampf in das Meßvolumen transportiert. Diese Menge wäre also bei sehr geringen Wasseraufnahmewerten als Korrektur in Abzug zu bringen. Voraussetzung für gerade diese Korrektur aber ist wiederum, daß die Probe das Hohlraumvolumen des Kückens nicht merklich verringert, das heißt, daß sie selbst ein sehr kleines Volumen beansprucht. Bei den bisherigen Messungen war dies der Fall, da beispielsweise die Bohrung des Kückens 0,15 ccm bzw. 0,263 cm³ beträgt, während die größte eingebrachte Menge nur ein Volumen von 10^{-2} ccm hatte. Eine zahlenmäßige Erläuterung dieser Korrektur erfolgt weiter unten[7]).

Um einen noch größeren Umfang des Meßbereiches, der an und für sich durch geeignete Wahl der Probenquantität allein schon weitgehend erreichbar ist, zu ermöglichen, wurde bei *C* ein Hilfsvolumen angebracht. Sollte die in *v* durch Ausfrieren gebrachte Wassermenge im Manometer *m* Dampfdrucke von einer Größe erzeugen, die gleich dem Sättigungsdruck sind oder für die das Gasgesetz $p\,v = \text{const.}$ nicht mehr gut erfüllt ist[8]), so kann durch stufenweises Zuschalten der Hilfsräume zum Meßvolumen der Wasserdampf so lange expandiert

[4]) Siehe F. H. Müller, Physik. Z., loc. cit.

[5]) Die Pumpwirkung, die z. B. durch Ausfrieren mit flüssiger Luft erreicht werden kann, entspricht einem Druck von weniger als 10^{-3} torr. (= mm Hg). Die tatsächliche Wirkung jedoch hängt stark von etwaigen Fremdgasen ab. Sie ist in erster Näherung bei den verhältnismäßig langen Wegen von der Substanzprobe bis zur Ausfriertasche gleich dem Fremdgasdruck. Siehe auch weiter unten.

[6]) Siehe auch R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **35**, 628, 644 (1939); **36**, 644 (1940).

[7]) Inwieweit Wasserhäute Wasseraufnahme vortäuschen können, läßt sich durch folgende Überlegung abschätzen: Eine Wasserschicht von ca. 50 Moleküldicken (100 Å) bei der Kückenbohrung von 0,15 ccm auf der Wand (Fläche 1,5 cm²) würde erst einem Druck $p = 1$ torr. im Manometer *m* entsprechen ($v = 2{,}2$ ccm). Die üblichen Proben besitzen eine Oberfläche von ca. 0,2 cm². Versuche mit Glasplättchen ergaben keine meßbaren Effekte.

[8]) Es hat sich als zweckmäßig gezeigt, mit den im Manometer *m* gemessenen Drucken nicht höher als auf $^2/_3$ des Sättigungsdruckes zu gehen.

werden, bis genügend niedrige Drucke am Manometer erreicht sind. Die Raumvergrößerungen wurden etwa wie 1 : 5 : 25 gehalten. Die Probe muß natürlich vor der Expansion wieder durch Drehen des Meßhahnes abgeschaltet werden, da sie sonst den Wasserdampf wieder absorbieren würde[9]).

Um definierte maximale Sättigungen zu erreichen, hat sich eine Temperierung von Flüssigkeitskugel und Meßhahn bei Befeuchten der Proben als notwendig erwiesen. Sie kann bei Messungen mit sehr großen Zeiten und gut konstanten Zimmertemperaturen wegfallen, vor allem auch dann, wenn die Wasseraufnahme nicht mit starken Wärmetönungen verbunden ist. Zur Temperierung werden beide Teile, Flüssigkeitskugel und Meßhahn an denselben Thermostaten angeschlossen. Bringt man die Wasserkugel auf eine tiefere Temperatur, als sie der Meßhahn hat, so lassen sich auch andere Werte der relativen Feuchtigkeit einstellen. Man erhält allerdings bei solchen Bestimmungen kein Bild über die Quellungshysterese[10]).

Wesentlich für die Erlangung einwandfreier Meßergebnisse ist die möglichst vollständige Beseitigung von Luft bis auf Partialdrucke unter 0,01 torr, da sonst der Diffusionswiderstand von der Wasserkugel bis zur Probe bzw. von der Probe bis zum Ausfrierpunkt zu Konzentrationsgefällen für das Wasser führt. Zwar sollte damit die Gleichgewichtseinstellung grundsätzlich nicht geändert werden. Sie wird jedoch in ihrem Ablauf wesentlich verlangsamt[11]).

Fig. 2 zeigt eine ausgeführte Apparatur. Die Befeuchtungsvorrichtung mit der temperierbaren Kugel oben, die Meßvorrichtung mit der Ausfriertasche unten und das Hilfsvolumen rechts sind deutlich zu erkennen. Rechts laufen die Lei-

Fig. 2

tungen, die zur Pumpe führen, zusammen. Ein drehbares MacLeod-Manometer dient zur Prüfung des erreichten Vakuums. Die Probe wird vorn durch eine Öffnung in die Bohrung des Kückens eingeführt. Die Konstanten der gezeigten Apparatur, die durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden sind, lauten:

Kückenbohrung	0,263 cm³
Meßvolumen	$v = 2{,}22$ cm³
Meßvolumen bei der ersten Expansionsstufe[11a]) . . .	$v' = 13{,}6$ cm³
Meßvolumen bei der zweiten Expansionsstufe[11b]) . . .	$v'' = 100$ cm³

In Tabelle I sind einige Messungen zusammengestellt, die das mit der Apparatur Erreichbare zeigen sollen. Es wurden zwei Stoffe mit sehr kleinen, in der Literatur oft als 0 bezeichneten Wasseraufnahmen und eine Substanz mit größerer Wasseraufnahme gewählt. Parallelmessungen nach der Wägemethode, bei der die Proben je 8 Tage im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd und in Wasser gelagert wurden, sind zum Vergleich angegeben. Dieselben Werte ergeben sich aus Messungen der Quellungsisothermen mit einer Federwaagenapparatur[12]).

[9]) Es ist zweckmäßig, die Möglichkeit der vollen Expansion nur zu orientierenden Zwecken anzuwenden und die eigentliche Messung durch geeignete Wahl genügend kleiner Proben so einzurichten, daß man entweder mit dem Volumen v oder dem unteren Raum B (erste Expansionsstufe) arbeitet. Der Meßvorgang ist dann nämlich so beschaffen, daß jeweils gleiche Verhältnisse vorliegen und eventuelle Wasseraufnahmen in Vakuumfett, Wasserhautbildung an größeren Flächen usw. durch die Differenzbildung zwischen Versuch mit Probe und Leerversuch weitgehend herausfallen.

[10]) Für diesen Zweck wird die Methode auch infolge der notwendigen dauernden Änderung der Thermostatentemperatur und der Wartezeiten zu schwerfällig. Es ist dann besser, eine Federwaagemethode zu verwenden.

[11]) Bei 0,1 torr. sind die mittleren freien Weglängen von der Größenordnung 10^{-1} mm. Man kann abschätzen, daß bei den Entfernungen von etwa 10 cm zwischen Probe und Ausfrierpunkt, den schmalen Durchgängen durch die Hähne usw. durch einen Fremdgasdruck von 0,1 torr. Verzögerungen der Einstellung um Minuten bis Stunden zu erwarten sind.

[11a]) Raum v + Raum B ohne Kücken.

[11b]) Raum v + Raum B + Raum C ohne Kücken.

[12]) Bei dieser Messung wurden die Proben an einer Wolframspirale im Vakuum bzw. reinem Wasserdampf aufgehängt und aus der Verlängerung auf die Gewichtszunahme geschlossen. Eine kleine handliche Apparatur benutzt als Gewichtsanzeiger Uhr-

Tabelle I: Meßbeispiele.

Substanz	Vinifol	Polystyrol	Zellulosetriazetat
Probengewicht	6,0 mg	9,3 mg	0,7 mg
Dicke d	0,06–0,07 mm	0,10 mm	0,10 mm
Permeationskoeffizient P in gcm/cm² torr h	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$100 \cdot 10^{-8}$
in cm²/h	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1
Meßzeiten t_i	$^1/_2$ h	10 min	10 min
$\frac{d^2}{t}$ in $\frac{cm^2}{h}$	$70 \cdot 10^{-6}$	$60 \cdot 10^{-5}$	$60 \cdot 10^{-5}$
$n = \frac{d^2}{t} : P$	$70 \cdot 10^{-4}$	$200 \cdot 10^{-4}$	$100 \cdot 10^{-4}$
gemessener Druck p	9–11 torr	6—7 torr	(15–18) torr in v' 3–4 torr
aus p berechnete Wassermenge	$22\text{-}26 \cdot 10^{-6}$ g	$13\text{-}17 . 10^{-6}$ g	$40\text{-}70 . 10^{-6}$ g
Wasseraufnahme in Proz.	0,3—0,4 Proz.	0,15—0,20 Proz.	6—10 Proz.
Frühere Werte aus Quellungsisothermen	0,6 Proz.	0,3 Proz.	10–12 Proz.
aus Wägung	0,6 Proz.	0,2 Proz.	6—10 Proz.
Torsionswaage	—	—	10 Proz.

Die von den Proben absorbierten Wassermengen sind selbst im Falle des unhygroskopischen Polystyrols trotz der kleinen Mengen noch immer das 30fache der im Kücken als Dampf befindlichen Wassermenge, so daß eine Korrektur sich auch in diesem Falle noch praktisch erübrigt[13]).

Die Fehlergrenzen des Verfahrens sind hauptsächlich durch die manometrische Messung bedingt und betragen bei einer Ablesegenauigkeit von 0,4 torr und einem Gesamtbereich von 8 torr ca. 10 Proz. Innerhalb dieser Grenze sind sie bei sorgfältigem Arbeiten reproduzierbar. Steht für die Wägung der kleinen Proben von 1—10 mg eine genügend feine Waage, etwa eine Torsionswaage (Hartmann und Braun, Bartsch und Quilitz) zur Verfügung, so liegt die erreichbare Genauigkeit der Wasseraufnahmemessung bei etwa 10—15 Proz. Dies gilt praktisch unabhängig von dem absoluten Wert der Wasseraufnahme, die Methode ist also insbesondere für niedrige Aufnahmewerte günstig.

Bei kleinen Wasseraufnahmen, bei denen die Messung ohne Inanspruchnahme der Hilfsvolumina durchgeführt wird, kann eine weitere Fehlerquelle, nämlich das Auftreten von Wasserhäuten, keine sehr wesentliche Rolle spielen, und zwar deshalb, weil die Wasseraufnahme als Differenz zwischen einem Blindversuch und einem Versuch mit der Probe gewertet wird und in beiden Fällen beim Ausfrieren Apparaturoberflächen an Glas und Metall mit dem Wasserdampf in Berührung stehen. Die Zuschaltung der Expansionsräume dagegen kann, wie die Erfahrung gezeigt hat, leicht zu erheblichen Fehlern führen, die sich nur durch Expansion bis auf im Vergleich zum Sättigungsdruck des Wassers niedrige Meßdrucke p vermeiden lassen. Die sichere Methode ist also die, ohne Verwendung der Expansionsräume auszukommen und bei größeren Wasseraufnahmen entsprechend kleine Versuchsproben anzuwenden (siehe auch Anm. [7]).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die hier beschriebene Apparatur den Vorteil relativ kurzer Meßzeiten und damit zusammenhängend den kleinster Meßproben für die Bestimmung der Wasseraufnahme besitzt. Vor allem gestattet sie noch sehr kleine Wasseraufnahmewerte mit relativ hoher prozentualer Genauigkeit zu erfassen[14, 14a]).

Sie ist nicht anwendbar in allen Fällen, in denen es auf die Messung der Quellungshysterese ankommt oder in denen das Gleichgewicht sich nur schleichend einstellt (Kautschukmischungen). Denkbar ist ihre Anwendung insbesondere auch auf Einzelfasern, wobei man jedoch nicht unbedingt die gleichen Quellungswerte erhalten muß, die nach genormten textiltechnologischen Methoden bestimmt werden. Dafür könnte man an Quellungsmessungen von Einzelfasern denken und damit an die Feststellung von Schwankungen dieser Eigenschaft innerhalb einer Flocke[15]).

werksunruhen nach ähnlichem Prinzip wie die Torsionswaagen.

[13]) Die Korrektur wegen des durch die Probe eingenommenen Volumens ist ebenso gering: Bei einem Kückenvolumen von ca. 0,2 cm³ hat die Meßprobe ein Volumen von nur $^1/_{100}$ cm³.

[14]) Gerade in diesen Fällen ist mit der Wägemethode deshalb schwer zu arbeiten, weil die Folien beim äußerlichen Abtrocknen meist starke elektrische Ladungen erhalten, die kaum genügend schnell zu beseitigen sind und das Gewicht fälschen können.

[14a]) Die Methode ist auch auf andere ausfrierbare Gase anwendbar.

[15]) So wurde für eine Einzelfaser aus Baumwolle

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Physikalischen Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann für die entgegenkommende Unterstützung mit Institutsmitteln zu danken. Herr Mechanikermeister Hartmann übernahm die sorgfältige Ausführung des Meßhahnes. Die verwendeten Meßproben wurden verschiedenem Folienmaterial entnommen, das von den I. G.-Farben, Wolfen, und den Norddeutschen Seekabelwerken, Nordenham, freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

vom Gewicht 0,01 mg eine Wasseraufnahme von 2 bis $4 \cdot 10^{-3}$ mg festgestellt. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn und dem Hauptlaboratorium der Firma Henkel und Cie., Düsseldorf.

Die quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse.

Von M. v. Stackelberg und H. Schütz.[1]) (Eingegangen am 5. Mai 1943)

1. Einleitung 20
2. Theorie der „Maxima" 21
Abbruch und Dämpfung . . . 22
3. Die praktische Anwendung 22
a) Die Grundlösung 22
b) Die Versuchstechnik 23
Der Versuchsgang 24
4. Zusammenfassung 26

1. Einleitung.

Die Bestimmung reduzierbarer oder oxydierbarer Stoffe mit Hilfe der polarographischen Methode hat bereits eine vielfältige Anwendung in der Praxis gefunden. Die Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch ihre „maximadämpfende Wirkung" ist jedoch wegen ihrer geringen Genauigkeit bisher — so weit bekannt — nur Gegenstand von Untersuchungen in wissenschaftlichen Laboratorien gewesen. Nachstehend soll in Kürze von einer Verbesserung der Methodik berichtet werden, die eine erfolgreiche praktische Anwendung ermöglichte.

Zunächst sei das Prinzip der polarographischen „Adsorptionsanalyse" erläutert. Die Polarographie beruht bekanntlich in der Aufnahme einer Stromstärke-Spannungskurve, wobei die in die Probelösung eintauchende Elektrode — meist die Kathode — eine Quecksilbertropfelektrode ist. Enthält die Probelösung einen reduzierbaren Stoff („Depolarisator"), so steigt die Stromspannungskurve in einer „Stufe" (oder „Welle") an, wenn die steigende Spannung das Reduktionspotential erreicht. Die Höhe der Stufe ist das Maß für die Konzentration des Depolarisators. Die Stufe, d. h. die Stromstärke erreicht ihren Grenzwert („Grenzstrom" oder „Diffusionsstrom"), wenn alle Molekeln oder Ionen des Depolarisators, die während der Lebensdauer jeden Tropfens an dessen Oberfläche herandiffundieren können, an dieser reduziert werden. Ein Beispiel eines solchen Polarogramms zeigt Fig. 1a.

Nun zeigt sich, daß die Stromstärke oft zunächst weit über den Wert des Diffusionsstromes hinaus ansteigt, um dann bei weiter steigender Spannung plötzlich oder allmählich auf diesen abzusinken (Fig. 1b): Das Polarogramm zeigt ein sogenanntes „Maximum". Während des Maximums gelangen also mehr Depolarisatormolekeln an die Tropfenoberfläche als durch Diffusion allein möglich ist. Antweiler[2]) hat gezeigt, daß dies durch eine automatisch einsetzende heftige Strömung an der Tropfenoberfläche verursacht wird. Diese Strömung und damit auch die Maxima lassen sich, wie Heyrovský und Mitarbeiter fanden, durch „Dämpfer" unterdrücken. Als Dämpfer wirken oberflächenaktive Stoffe — z. B. Seifen, Gelatine, Farbstoffe — die an der Quecksilberoberfläche adsorbiert werden. Da die Höhe eines Maximums mit steigender Dämpferkonzentration gesetzmäßig

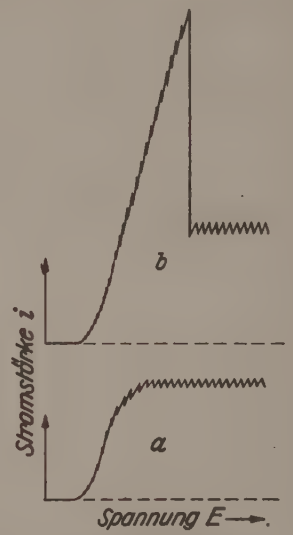


Fig. 1. Polarogramme:
a) ohne Maximum b) mit Maximum.

[1]) An der Ausarbeitung der Methode haben sich maßgeblich beteiligt die Herren Dr. Debrus in Düsseldorf, Dr. Käppel und Dipl.-Chem. Elkemann in Bonn.

[2]) H. J. Antweiler, Z. Elektrochem. **44**, 719, 831, 888 (1938).

abnimmt, besteht die Möglichkeit, die Dämpferkonzentration zu ermitteln, wenn vorher der Zusammenhang zwischen dieser Konzentration und der Maximahöhe festgelegt wurde. Diese von Heyrovský und Mitarbeitern als Adsorptionsanalyse bezeichnete Methode ermöglicht also die polarographische Bestimmung auch solcher Stoffe, die nicht als Depolarisator wirken (nicht reduzierbar oder oxydierbar sind), falls sie oberflächenaktiv sind.

2. Die Theorie der „Maxima".

Die Theorie der „Maxima", ihres automatischen Abbruches bei steigender Spannung sowie ihrer Dämpfung soll hier nur kurz gestreift werden. Bekanntlich ist die Grenzflächenspannung Quecksilber-Lösung von dem Potential des Quecksilbers abhängig, was durch die Elektrokapillarkurve wiedergegeben wird (Fig. 2).

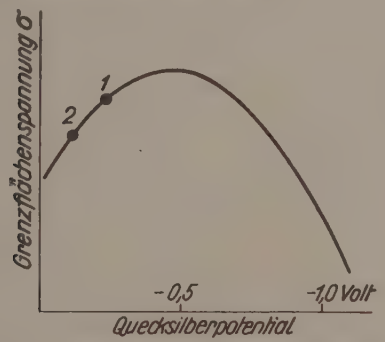


Fig. 2. Elektrokapillarkurve des Quecksilbers.

Bei einem Potential von etwa —0,5 Volt (gegen die Normal-Kalomelelektrode gemessen) hat die Grenzflächenspannung σ ein Maximum. Die Abnahme von σ zu positiveren und negativeren Potentialen wird durch Adsorption negativer bzw. positiver Ionen gedeutet, die infolge gegenseitiger elektrostatischer Abstoßung die Oberfläche zu vergrößern suchen.

Entstehen an einer Quecksilberoberfläche Potentialunterschiede, so bedingen diese nach der Elektrokapillarkurve Unterschiede der Grenzflächenspannung. Die Grenzfläche wird dann in Bewegung geraten, und zwar von Orten mit kleinerer zu Orten mit größerer Grenzflächenspannung. Solche Strömungen sind die Ursache der polarographischen Maxima[3]).

Potentialunterschiede an einer Quecksilberkathode entstehen durch Stromdichteunterschiede. Dies läßt sich an größeren Quecksilberoberflächen leicht zeigen (Fig. 3)[4]).

[3]) Von Heyrovský und Mitarbeitern ist eine andere Theorie der Maxima gegeben worden, die wir jedoch als widerlegt ansehen.

[4]) Näheres bei M. v. Stackelberg, H. J. Antweiler, L. Kieselbach, Z. Elektrochem. **44**, 663 (1938); M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. **45**, 466 (1939).

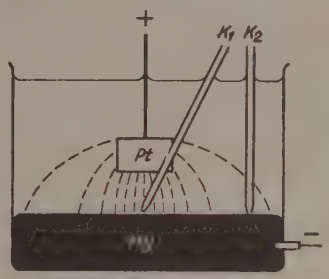


Fig. 3. Messung des Potentials an verschiedenen Stellen einer großflächigen Quecksilberkathode.

Bringt man über der Hg-Kathode, die mit der Lösung eines reduzierbaren Stoffes (z. B. $HgNO_3$) überschichtet ist, eine Anode an, so ist die Stromdichte unterhalb der Anode an der Hg-Oberfläche größer als in weiterer Entfernung von der Anode. Durch die Messung des Potentials der Hg-Elektrode gegen eine Vergleichselektrode, einerseits bei K_1, andererseits bei K_2 (siehe Fig. 3, dargestellt sind lediglich die Schnäbel der Vergleichs-, z. B. Kalomelelektrode) findet man bei K_1 ein negativeres Potential als bei K_2. Liegen beide Potentiale positiver als das elektrokapillare Nullpotential (was beim hier beschriebenen Versuch bei nicht zu großer Stromstärke der Fall sein wird), d. h. beispielsweise so, wie die mit 1 und 2 in Fig. 2 bezeichneten Punkte, so ist bei 1 die Grenzflächenspannung größer als bei 2. Die Grenzfläche gerät daher in Bewegung von 2 nach 1, sie reißt benachbarte Lösung und benachbartes Quecksilber mit, so daß eine Strömung, wie sie Fig. 4 darstellt, entsteht. Die elektrische Stromstärke wird durch diese Rührung wesentlich erhöht.

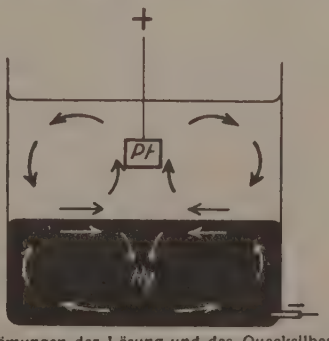


Fig. 4. Strömungen der Lösung und des Quecksilbers infolge erhöhter Grenzflächenspannung unter der Anode.

Zu der Aussage, daß das Quecksiber bei K_1 negativer ist als bei K_2 wäre zu sagen, daß das Quecksilber als guter Leiter an beiden Stellen das gleiche Potential haben wird. Richtiger wäre es zu sagen:

Die Lösung an der Hg-Oberfläche ist bei K_1 positiver als bei K_2. Wir müßten dann in Fig. 2 als Abszissenmaßstab nach rechts positiver werdende Potentiale der Lösung auftragen. Wir ziehen es jedoch vor, bei der üblichen Darstellung der Elektrokapillarkurve zu bleiben, da sich sachlich am Endergebnis nichts ändern würde.

Erwähnt sei auch, daß sich natürlich auch bei festen Elektroden bei Stromdichteunterschieden Unterschiede im Potential und damit in der Grenzflächenspannung ausbilden werden. Aber sie können hier keine Strömung veranlassen.

An der Tropfkathode kommen die Stromdichteunterschiede dadurch zustande, daß der Tropfen an einer Glaskapillare hängt. Diese schirmt die elektrischen Stromlinien von seinem oberen Teil, dem „Tropfenhals" ab. Unten, am „Tropfenscheitel", wird die Stromdichte größer, das Potential negativer sein (Punkt 1 in Fig. 2) als am „Tropfenhals" (Punkt 2). Daher wird — falls beide Potentiale noch positiver als das elektrokapillare Nullpotential sind — am Scheitel eine größere Grenzflächenspannung herrschen und eine Strömung der Grenzfläche vom Halse zum Scheitel einsetzen, die benachbarte Lösung und Quecksilber mitreißt (Fig. 5)[5]).

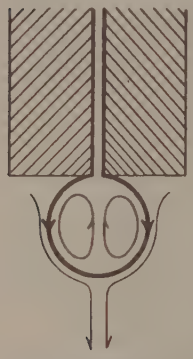


Fig. 5. Strömung der Lösung und des Quecksilbersan der Tropfkathode.

Umgekehrt geht die Strömung, falls die beiden Punkte 1 und 2 der Fig. 2 rechts vom Maximum der Elektrokapillarkurve liegen.

Der automatische Abbruch der Maxima bei steigender angelegter Spannung kann, wenn auf feinere Einzelheiten verzichtet wird, dadurch gedeutet werden, daß die dem Tropfenhals und -scheitel entsprechenden Potentiale (Punkt 2 und 1 in Fig. 2) mit steigender Spannung negativer werden, nach „rechts" wandern, wodurch der Unterschied in der Grenzflächenspannung geringer wird.

Die Dämpfung der Maxima durch oberflächenaktive Stoffe ist folgendermaßen zu verstehen: Durch die Adsorption wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt; die Molekeln (oder Ionen) des oberflächenaktiven Stoffes werden von der Grenzfläche angezogen, drängen sich dort seitlich auseinander und erzeugen somit eine Kraft, die die Grenzfläche zu vergrößern trachtet. Da nun die Grenzfläche zu den Orten höherer Grenzflächenspannung strömt, werden die Molekeln des oberflächenaktiven Stoffes dorthin geführt und dort angereichert, wo die Grenzflächenspannung größer ist, und erniedrigen diese dort daher besonders stark. Der Unterschied in der Grenzflächenspannung am Tropfenhals- und -scheitel wird daher verringert. Die Strömung wird weniger stark und bei höherer Dämpferkonzentration ganz unterdrückt. — Auch hier bei der Deutung der Dämpfung gehen wir auf Einzelheiten (für die zum Teil eine befriedigende Erklärung auch noch fehlt) nicht ein.

3. Die praktische Anwendung der Adsorptionsanalyse.

a) Die Grundlösung. Um einen Dämpfer zu bestimmen, benötigt man also zunächst eine Lösung, die einen Depolarisator enthält, der ein ausgeprägtes Maximum gibt. Außerdem wird dieser „Grundlösung" noch ein die Leitfähigkeit erhöhendes „Leitsalz" zugesetzt.

Wichtig für die Praxis der Adsorptionsanalyse ist, daß man durch das Konzentrationsverhältnis Leitsalz zu Depolarisator dem Maximum nach Wunsch eine spitze oder stumpfe Form verleihen kann. Ist die Leitsalzkonzentration (in Molen pro Liter) kleiner als die Depolarisatorkonzentration, so ist das Maximum spitz (Fig. 6), andernfalls wird es mit zunehmender Leitsalzkonzentration immer runder.

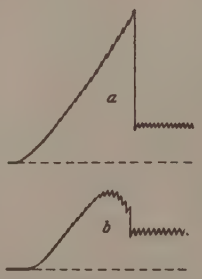


Fig. 6. Spitzes (a) und abgerundetes (b) Maximum.

Das runde Maximum ist empfindlicher gegen Dämpfer. Aber eine übergroße Empfindlichkeit ist unerwünscht. Jede kleine Verunreinigung wirkt bereits dämpfend. Man ist gezwungen, die Lösungen mit doppelt destilliertem Wasser anzusetzen und jede Berührung der Lösung z. B. mit Korken oder Filtrierpapier peinlich zu vermeiden. Unter solchen Bedingungen ist es schwierig, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Adsorptionsanalyse war daher bisher zwar sehr empfindlich, aber auch sehr ungenau. Wir stellten uns daher das Ziel, ein recht stabiles Maximum zu finden.

Versuche mit großflächigen Quecksilberkathoden in der Anordnung der Fig. 3 hatten ergeben[6]), daß man bei der Reduktion von

[5]) Die Strömung des Quecksilbers läßt sich allerdings nur an großflächigen Kathoden nachweisen (Fig. 4), nicht an den kleinen Tropfen von etwa 1 mm Durchmesser. Doch ergibt eine Überschlagsrechnung, daß bei einer starken Maximaströmung die in Fig. 5 dargestellte innere Rotationsströmung des Tropfens mit einer Umlaufgeschwindigkeit von etwa 100mal in der Sekunde erfolgen muß.

[6]) Siehe Fußnote 4, Seite 21.

Cu··-Ionen sehr große Potentialdifferenzen (von etwa 300 mV) erhält, wenn die Lösung Cl'-Ionen enthält. Es liegt dies daran, daß an den Orten geringer Stromdichte die Reduktion nur bis zum einwertigen Kupfer führt, weil dieses durch Bildung komplexer Anionen mit den Cl'-Ionen stabilisiert ist. Dementsprechend erhält man kräftige, gegen Dämpfer recht unempfindliche Strömungen. — Den Erwartungen entsprechend hat sich eine Cl'-Ionen-haltige Cu-Salzlösung als Grundlösung bei der Adsorptionsanalyse bewährt.

Bei der uns interessierenden praktischen Anwendung der Adsorptionsanalyse mußte an die Grundlösung noch eine weitere Anforderung gestellt werden. Die zu bestimmenden oberflächenaktiven Stoffe lagen nicht rein vor, sondern enthielten Salze, darunter Soda. Da die Maximahöhe auch vom Salzgehalt und vom p_H der Lösung abhängig ist, mußte die Grundlösung soviel Leitsalz enthalten, daß durch den Zusatz der Probe keine merkliche Änderung der Salzkonzentration eintreten konnte. Ferner mußte die Lösung stark sauer sein, damit durch den Sodagehalt der Probe keine merkliche Änderung des p_H-Wertes bewirkt wurde. Wir wählten daher als „Leitsalz" 0,1 n H_2SO_4.

Durch Versuche wurde schließlich folgende Zusammensetzung der Grundlösung als günstig ermittelt:

0,1 n H_2SO_4 mit 0,01 m $CuCl_2$.

Das $CuCl_2$ liefert die zur Stabilisierung des Maximums notwendigen Cl'-Ionen. Diese bewirken zugleich, daß das Maximum trotz eines gewissen Überschusses an Leitsalz noch spitz ist. — Trotz der Stabilisierung des Maximums reicht seine Empfindlichkeit noch vollkommen aus zur Bestimmung der oberflächenaktiven Stoffe. Die Überempfindlichkeit gegen Verunreinigungsspuren ist aber unterdrückt.

b) Die Versuchstechnik. Für eine betriebsmäßig durchzuführende Schnellanalyse ist das übliche polarographische Verfahren wegen der notwendigen Entwicklung der Polarogramme etwas zeitraubend. Bei einem runden Maximum ist es möglich, auf die Aufnahme des ganzen Polarogramms zu verzichten: Man kann dann die Spannung konstant auf die runde Kuppe des Maximums einstellen und jede Änderung der Maximahöhe direkt am Galvanometerausschlag beobachten[7]). Es ist jedoch nicht möglich, die Spannung auf die Spitze des hier benutzten Maximums einzustellen. Die Spitze ändert nämlich ihre Lage bei Zusatz des Dämpfers, sie rückt zu positiveren Potentialen, um so mehr, je höher die Dämpferkonzentration ist. Damit ergibt sich jedoch eine neue Möglichkeit die Dämpferkonzentration zu ermitteln: Nicht die Höhe des Maximums wird beobachtet, sondern das „Abbruchpotential". Dieses verschiebt sich bei Dämpferzusatz zu positiveren Potentialen (nach „links", vgl. Fig. 7). Die Abbruchpotentialverschiebung ΔV läßt sich auch ohne photographische Registrierung feststellen: Im Moment des Absinkens des Galvanometerausschlages wird die Stellung der sich drehenden Walzenbrücke des Polarographen abgelesen, womit das Abbruchpotential ermittelt ist.

Es erwies sich, daß nach dieser Methode eine überraschend genaue Bestimmung der Dämpferkonzentration möglich ist, nämlich auf etwa ± 2 Proz.

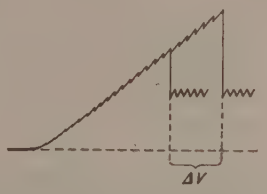


Fig. 7. Erniedrigung des Maximums und Abbruchpotentialverschiebung (ΔV) bei Dämpferzusatz.

Dazu muß die Apparatur so konstruiert sein, daß die Änderung des Abbruchpotentials genau gemessen werden kann. Der Abbruch des Maximums ist durch das Tropfelektrodenpotential E_K gegeben. Die an der Walze abgelesene Spannung E enthält aber außerdem noch das Anodenpotential E_A und den Spannungsabfall in der Lösung zwischen Kathode und Anode. Dieser ist gleich der Stromstärke mal dem Widerstand, gleich $i \cdot W$. Also

$$E = -E_K + E_A + i \cdot W.$$

Will man sich das direkte Messen von E_K ersparen, so ist dafür zu sorgen, daß E_A und W konstant sind. Dann wird jeder Änderung der leicht abzulesenden Größe E eine bestimmte Änderung von E_K entsprechen. Da bei dem hier benutzten kräftigen Maximum recht starke Ströme fließen (i = etwa 1 mA), so muß die Anode sehr schwer polarisierbar sein, um E_A konstant zu halten. Eine Kalomel-Elektrode als Anode genügt dieser Bedingung nicht, auch wenn sie sehr großflächig ist. Wir wählten daher eine großflächige Hg-Sulfatelektrode: Eine

[7]) Es ist von Schwarz, Schroeder und v. Stackelberg, Z. Elektrochem. 48, 6 (1942), vorgeschlagen worden, diese Methode für eine automatische Registrierung, z. B. des Kolloidgehaltes von Wasser zu benutzen: Das Wasser strömt langsam an der Tropfelektrode vorbei; der die Maximahöhe und somit den Kolloidgehalt anzeigende Ausschlag des Galvanometers wird auf einer Phototrommel registriert. Als maximumliefernder Depolarisator genügt gewöhnlich der im Wasser gelöste Luftsauerstoff.

Quecksilberoberfläche von etwa 10 cm Durchmesser, auf welcher sich eine dünne Schicht von Hg_2SO_4-Kristallen befindet, wird mit 0,1 n H_2SO_4 überschichtet. Damit ist zugleich der Elektrolyt des Anodenraumes weitgehend ähnlich dem des Kathodenraumes (der Grundlösung); beide bestehen im wesentlichen aus 0,1 n H_2SO_4, wodurch ein Flüssigkeitspotential an der Grenzfläche vermieden ist.

Dennoch müssen Anoden- und Kathodenraum getrennt sein, um einen Austausch von $CuCl_2$ einerseits und Hg_2SO_4 andererseits zu verhindern. Es erwies sich als notwendig, diese Trennung durch zwei Diaphragmen zu bewirken, zwischen denen sich reine 0,1 n H_2SO_4 befand. Bei Anwendung nur eines Diaphragmas ändert dieses seinen Widerstand, weil in den Poren durch Hineindiffundieren von Cl-Ionen einerseits und $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen andererseits Kalomel ausfällt. Dadurch wird der Widerstand W und somit die Größe $i \cdot W$ in unübersichtlicher Weise geändert.

Insgesamt ergab sich daraus die in Fig. 8 schematisch dargestellte Anordnung: A ist der Tropfkathodenraum, in den 25 ccm der Grundlösung (0,1 n H_2SO_4 mit 0,02 n $CuCl_2$) eingefüllt werden und der dann 1 ccm von der Probelösung zugesetzt wird. — B ist der mit 0,1 n H_2SO_4 gefüllte Zwischenraum, der gegen A und C mit je einem Glasfrittendiaphragma G 4 von Schott und Gen., Jena, abgeschlossen ist. Die Lösung in B steht etwas höher als in A und in C. — C ist die große Hg-Sulfat-Gegenelektrode, gefüllt mit an Hg_2SO_4 gesättigter 0,1 n H_2SO_4.

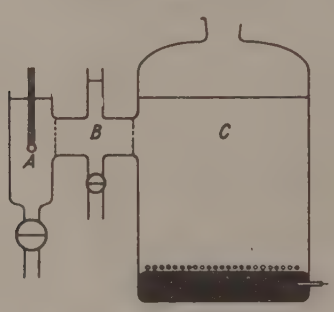


Fig. 8. Das Elektrolysengefäß.

Als Tropfkathode in A wird eine genormte Kapillare von Schott u. Gen. mit 0,1 mm lichtem Durchmesser und etwa 10 cm Länge benutzt. Diese wird durch einen Mipolamschlauch mit einem Quecksilberniveaugefäß verbunden, das etwa 50 cm über dem unteren Kapillarenende liegt. Die Tropfzeit beträgt dann etwa 1,5 Sek. Auf Konstanz der einmal gewählten Tropfzeit ist zu achten. — Ein Thermostat ist nicht erforderlich. — Die Grundlösung in A braucht nicht entlüftet zu werden.

Die Tropfkathode in A und das Bodenquecksilber in C werden mit der automatisch steigenden Spannung der Polarographenwalze verbunden. Um das Abbruchpotential genau ablesen zu können, wird an die Walze (mit 20 Windungen) nur eine Spannung von 2 Volt angelegt, so daß auf jede Windung 100 mV entfallen[8]). Da die Walze in 45 Sek. einmal umläuft und in dieser Zeit 30 Tropfen abfallen und der Abbruch des Maximums auf 1 Tropfen genau feststellbar ist, so ist das Abbruchpotential auf $100/30 = 3$ mV genau zu ermitteln. Bei mehrfacher Ablesung wird der Mittelwert noch genauer. — Selbstverständlich ist es möglich, das Abbruchpotential objektiv zu registrieren, indem man z. B. den beim Abbruch zurückgehenden Lichtstrahl des Galvanometers eine Photozelle betätigen läßt. Andererseits ist es möglich, an Stelle des Polarographen eine wesentlich einfachere Spannungsquelle zu benutzen. Auf diese Konstruktion eines Spezialapparates wurde jedoch zunächst verzichtet.

Der Versuchsgang. Zunächst ist für jeden zu bestimmenden Dämpfer eine Eichkurve aufzunehmen. Als erstes wird die Abbruchspannung der Grundlösung bestimmt, und zwar durch dreimaliges Ablesen. Es liegt bei etwa 1,0 Volt, hängt aber etwas ab von der Tropfgeschwindigkeit, dem Widerstand des benutzten Apparates, der Temperatur, der Umlaufgeschwindigkeit der Walze. Dann werden steigende Mengen des Dämpfers zugegeben und die immer kleiner werdenden Abbruchspannungen durch jeweils dreimalige Ablesung bestimmt. Die Differenz ΔV dieser Abbruchspannungen gegen die der Grundlösung wird als Funktion der Dämpferkonzentration graphisch dargestellt. Als Beispiel zeigt Fig. 9 die Eichkurve für Natrium-Mersolat.

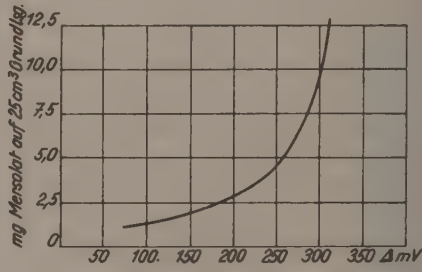


Fig. 9. Eichkurve für Mersolat.

[8]) Besser noch sind nur 50 mV pro Windung. Dann muß jedoch vor der Walze ein Vorschaltwiderstand angebracht werden, damit die Abbruchspannung von etwa 1 Volt noch auf der Walze liegt.

Nun wird auf der Eichkurve ein geeignetes Konzentrationsgebiet ausgesucht. Bei zu kleinen Konzentrationen (hier kleiner als 1 mg/25 cm³) ist ΔV nicht reproduzierbar. Bei zu großen Konzentrationen (> 4 mg/25 cm³) ist die Eichkurve zu steil. Im Konzentrationsgebiet 1—4 mg/25 cm³ entspricht einer gegebenen ΔV-Änderung die größte relative Änderung der Konzentration $C\left(\frac{dC}{C \cdot d(\Delta V)}\right.$ ist hier am größten.) Daher werden die Probelösungen so angesetzt, daß eine in diesem Gebiet liegende Konzentration erhalten wird. Hier entspricht einem Fehler von 2 mV in ΔV ein Fehler von 2 Proz. der Dämpferkonzentration.

Es hat sich gezeigt, daß die Versuchsbedingungen (z. B. die Temperatur) von einem Tage zum andern nicht so konstant sind, daß eine einmal aufgenommene Eichkurve ganz unverändert bleibt. Vielmehr zeigt sich, daß bei einer Wiederholung der Eichkurve Parallelverschiebungen dieser in Richtung der Abszisse von Fig. 9 auftreten, die nicht zu vernachlässigen sind. Es genügt aber, wenn man jeden Tag mit einer Standardlösung des Dämpfers einen Punkt der Eichkurve neu bestimmt, der natürlich in der Nähe der Punkte, die die Probelösungen geben, liegen soll.

Im Falle der Mersolatbestimmung in einem Waschmittel wird z. B. folgendermaßen verfahren. Um einen guten Durchschnittswert zu erhalten, wird eine größere Menge des Waschmittels — 10 g — mit 500 ccm Wasser behandelt. Von der so erhaltenen Lösung wird 1 ccm zu den 25 ccm Grundlösung, die sich im Apparat befinden und an denen zunächst die ungedämpfte Abbruchspannung ermittelt wurde, gegeben. Nun wird die „gedämpfte Abbruchspannung" bestimmt. Aus beiden Werten erhält man ΔV. An diesem Wert wird noch die „Tageskorrektur" angebracht, die mit Hilfe der Standardlösung ermittelt wurde. Dann wird auf der Eichkurve die Dämpferkonzentration der Probe abgelesen. Die Ordinate der Eichkurve ist mit einem Maßstab versehen, der direkt den Mersolatgehalt des Waschmittels in Prozenten ablesen läßt.

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich gravimetrisch und polarographisch bestimmter Mersolatgehalte in einigen Waschpulverproben. Bei der gravimetrischen Bestimmung wurde das Mersolat durch Alkohol extrahiert und nach Abdampfen gewogen. Da die Extraktion jedoch nicht vollständig ist, mußte ein kleiner Restgehalt der Probe an Mersolat (etwa 0,5 Proz. der Probe) polarographisch bestimmt und zur gewogenen Menge hinzu addiert werden.

Tabelle I. Vergleich gravimetrisch und polarographisch bestimmter Mersolatgehalte in 8 verschiedenen Waschpulvern.

Mersolat in Proz.		
grav.	polar.	Differenz
9,1	9,1	0,0
9,9	9,7	—0,2
10,3	10,4	+0,1
10,7	10,6	—0,1
10,8	10,8	0,0
11,8	12,1	+0,3
12,1	12,2	+0,1
12,1	12,3	+0,2
	Mittel:	±0,12

Eine Reihe von 18 derartigen Versuchen ergab im Mittel eine Differenz von 0,2 zwischen dem gravimetrischen und polarographischen Wert. Das entspricht einer Übereinstimmung auf 2 Proz. des Mersolatgehaltes. Die gravimetrische Bestimmung wird hierbei nicht genauer sein als die polarographische. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die polarographische Bestimmung nicht das Mersolatgewicht, sondern die Oberflächenaktivität mißt, und daß diese, da Mersol kein ganz einheitliches Produkt ist, etwas schwanken kann.

Über die Reproduzierbarkeit der polarographischen Bestimmung am gleichen Präparat unterrichtet die folgende Tabelle II. Diese Be-

Tabelle II. Mehrfache polarographische Bestimmung des Mersolatgehaltes einiger Proben.

Datum	Tageskorrektur	Probe I			Probe II			Probe III		
		Δ mV	korr. Δ mV	Proz. Mersolat	Δ mV	korr. Δ mV	Proz. Mersolat	Δ mV	korr. Δ mV	Proz. Mersolat
16. 3.	16	100	116	6,5	97	113	6,2	100	116	6,5
17. 3.	17	102	119	6,75	98	115	6,4	102	119	6,75
18. 3.	18	99	117	6,6	96	114	6,3	100	118	6,65
19. 3.	17	100	117	6,6	96	113	6,2	99	116	6,5
20. 3.	—	118	118	6,65	115	115	6,4	117	117	6,6
22. 3.	—2	120	118	6,65	117	115	6,4	120	118	6,65
23. 3.	5	113	118	6,65	109	114	6,3	112	117	6,6
24. 3.	7	110	117	6,6	108	115	6,4	111	118	6,65
25. 3.	10	108	118	6,65	105	115	6,4	107	117	6,6
26. 3.	11	107	118	6,65	104	115	6,4	107	118	6,65
	Mittel		117,6 ± 0,7	6,63±0,05		114,4 ± 0,7	6,34±0,07		117,4 ± 0,8	6,62±0,06

stimmungen gründen sich auf eine Eichkurve, die am 2. 3. 1943 aufgenommen wurde. Dabei ergab eine Probe mit 6,177 Proz. Mersolat eine Abbruchpotentialverschiebung von $\Delta V = 112$ mV. Diese Probe wurde zur Bestimmung der „Tageskorrektur" benutzt und mit deren Hilfe der Mersolatgehalt der Proben I, II, III bestimmt. Es ergibt sich aus der Tabelle II, daß der Mersolatgehalt der Proben stets auf 1 Proz. genau (mittlerer Fehler) wiedergefunden wurde.

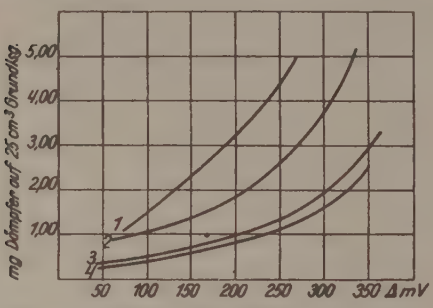


Fig. 10. Eichkurven für verschiedene Netzmittel.
1. Alkylsulfonat.
2. Alkylpolyglykoläthersulfonat.
3. Alkylpolyglykoläther.
4. Alkylnaphthalinsulfonat.

Auch mit anderen Waschmittelzusätzen wurden brauchbare Ergebnisse erzielt. Fig. 10 zeigt einige Eichkurven. Natürlich ist es nicht möglich, bei einem Gemisch mehrerer Dämpfer diese getrennt zu bestimmen.

4. Zusammenfassung:

Es erwies sich als möglich, die Genauigkeit der Adsorptionsanalyse so weit zu steigern, daß bei serienmäßiger Anwendung ein mittlerer Fehler von 2 Proz. nicht überschritten wird.

Dadurch wurde es möglich, eine Schnellmethode für die betriebsmäßige Bestimmung von synthetischen Netzmitteln in Waschmitteln auszuarbeiten.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia/Bulgarien.

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XV.

*Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).**) (Eingegangen am 6. Mai 1943)

Die Zersetzungsspannung der $AgNO_3$-Lösungen und der Bau der Ag-Kathoden als Realkristallsysteme.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß die Zersetzungsspannung der Ag-Ionen in einer $AgNO_3$-Lösung von dem Bau der Kathode abhängt. Falls man auf eine alte, elektrolytisch niedergefällte Ag-Schicht eine neue Schicht verhältnismäßig schnell niederschlägt, so hängt die Zersetzungsspannung der Ag-Kationen in entsprechenden Lösungen von der Dauer der Abscheidung ab, indem zuerst eine Erniedrigung der Spannung stattfindet, dann folgt eine Umkehrung der Spannungsrichtung, indem dabei die Werte der letzteren durch ein Maximum gehen. Diese Beobachtungen erhalten vom Standpunkte meiner Theorie aus folgende Erklärung.

Es wird vielleicht nicht überflüssig sein, eine Erklärung über das Verhalten der alten und frischen Realkristallsysteme, die eine elektrolytische Kette bilden, anzugeben. Das verschiedene elektrolytische Verhalten eines Realkristallsystems bestimmt sich auf Grund der Verschiedenheit in dem Bau der beiden Kristallsysteme, aus denen die Kette gebildet wird. Die Ketten aus zwei alten oder zwei frischen Verwachsungskonglomeraten werden kein Potential zeigen, während die Ketten, die aus einem alten und einem frischen Verwachsungskonglomerat bestehen, eine Potentialdifferenz zeigen werden, die von dem Unterschied im Bau beider Verwachsungskonglomerate abhängen wird.

Zu Beginn des Niederfällens bei meinen in Frage kommenden Versuchen werden die Kriställchen des frischen Niederschlags auf der Oberfläche des alten abgeschieden, kleiner und unorientiert miteinander oder in bezug auf die Elementärkriställchen der alten Schichte verwachsen und darum wird sich die ganze Schichte wie ein frisches Kristallsystem verhalten. Diese Schicht muß eine größere Löslichkeit in der Mutterlauge besitzen. Bei diesen Dimensionen müssen die neuen Kriställchen unter den Versuchsbedingungen aufgelöst werden können. In der Kette mit den alten Ag-Systemen muß daher dieser frische Niederschlag negativ geladen sein.

Falls man den Prozeß des Niederfällens weiter durchführt, vermindert sich allmählich die Löslichkeit der frischen Schichten, und es erreichen zuerst nur einzelne Kriställchen die Dimensionen und nur entsprechende Teile des Niederschlags einen Bau als Verwachsungskonglomerat, bei welchen sie in derselben Mutterlauge selbst, ohne Anwendung eines äußeren elektrischen Potentials aufwachsen können, und erreichen durch dieses Aufwachsen jene Dimensionen, Orientierung, Verunreinigung usw., die dem Gleichgewichts-

*) Deutsch bearb. von K. Hoffmann (Leipzig).
[1]) D. Balarew, Kolloid-Z. **101**, 167 (1942).

zustande unter den vorliegenden Bedingungen entsprechen. Mit der Vergrößerung der Anzahl dieser größeren Elementarkriställchen wird sich die Ladung der Kathode ,die in Reihe mit einem alten Ag-System geschaltet ist, erniedrigen.

Bei weiterem Fortschreiten des Prozesses des Ausfällens und der Vergrößerung der Anzahl der aufwachsenden Elementarkriställchen im Vergleich zu der Anzahl der sich selbst auflösenden, muß eine Umkehrung der Stromrichtung in solchen Ketten stattfinden. Die Zersetzungsspannung muß von diesem Moment an negativ sein, d. h. es wird kein Strom notwendig sein, damit auf einer solchen Kathode eine weitere Abscheidung von Silber stattfindet.

Das Maximum der positiven Ladung der Kathoden, die von mir bei längerer Abscheidung, d. h. bei weiterem Aufwachsen der frischen Gebilde beobachtet wird, ist von den soeben entwickelten Betrachtungen aus verständlich.

Mit dem Erreichen der Gleichgewichtsdimensionen der Elementarkriställchen des „frischen" Ag-Niederschlags wird dieser nicht mehr weiter aufzuwachsen, noch sich aufzulösen bestrebt sein.

Wie im Anfang des Abschnittes gesagt wurde, spielt in allen Fällen meiner Versuche der Bau der kreisförmigen Ag-Platte, mit möglich konstantem Verhalten als Verwachsungskonglomerat eine Rolle.

Der summarische Charakter der Spannung eines frischen Niederschlags führt zu der Schlußfolgerung, daß der Unterschied zwischen der Spannung des Silbers, gemessen in bezug auf die einzelnen, kleinsten, sich auflösenden Kriställchen, die im ersten Moment unter der Einwirkung des Stromes von z. B. 1 Volt Spannung gebildet werden, und der Zersetzungsspannung des Silbers, gemessen in bezug auf die einzelnen Elementarkriställchen im Moment, in welchem sie in aufwachsungsfähige übergehen, einen ziemlich großen Betrag erreichen kann.

Die oben entwickelte Erklärung der von mir beobachteten Veränderungen der Zersetzungsspannung steht in Übereinstimmung auch mit der direkten mikroskopischen Beobachtung, daß der Ausbildung und Entstehung der dünnen Schichten bei den Metallkristallen eine Erscheinung vorausgeht, die den Eindruck erweckt, als ob über die Oberfläche flüssige Metallschichten fließen[2]). Diese Erscheinung beruht nämlich nach meinen Versuchen auf der Entstehung von selbst sich auflösenden Elementarkriställchen bzw. Verwachsungskonglomeraten auf der alten Kristalloberfläche, die genügend große Dimensionen besitzen müssen und die wegen verschiedenen Dimensionen bzw. Bau sich ununterbrochen auflösen und aufwachsen müssen.

Die Durchmischung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Ag-Pulvers und seine katalytische Wirksamkeit.

Die katalytische Wirksamkeit des Ag-Pulvers (Kahlbaum) auf den Zerfall der H_2O_2-Lösungen fällt schnell ab beim Erhitzen des Pulvers und verschwindet bald — die aktiven Stellen verbrauchen sich.

Es wurde untersucht, ob die Durchmischung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Ag-Pulvers auch zu der katalytischen Wirksamkeit in Beziehung steht.

Eine bestimmte Menge von dem Ag-Pulver wurde 24 Stunden lang bei 300° erhitzt. Nach dem Entnehmen der I. Probe (ungefähr $^1/_3$ der ganzen Menge des Pulvers) wurde der Rest eine Stunde lang auf 750° erhitzt. Nach Entnahme der II. Probe wurde der Rest 24 Stunden lang wieder auf 750° erhitzt. Die Ausmessung der Geschwindigkeit des H_2O_2-Zerfalls wurde nach der bereits beschriebenen Methode ausgeführt[3]). Die Versuche haben gezeigt, daß die in Frage kommende Geschwindigkeit mit dem Erhitzen im allgemeinen abfällt, wie das aus den in Fig. 1 angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.

Es wurden auch viele andere solcher Erhitzungen ausgeführt, wobei Dauer und Temperatur des Erhitzens variiert wurde, aber in keinem derselben konnte man ein Maximum in der Geschwindigkeit der katalytischen Wirksamkeit auf Grund einer Durchmischung beobachten.

Falls man aber die erste Erhitzung bei einer höheren Temperatur und die folgenden zwei bei einer niedrigeren Temperatur ausführt, so geht das Zerfallen bei der II. Erhitzung wenigstens im

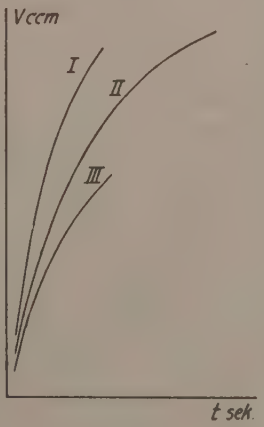


Fig. 1

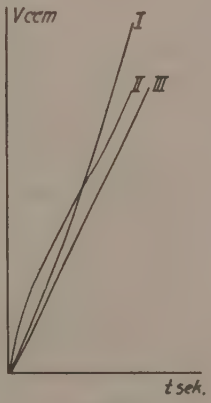


Fig. 2

[2]) D. Balarew, Kolloid-Beih. 33, 287 (1931).

Anfang schneller vor sich, wie das aus den in Fig. 2 graphisch angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.

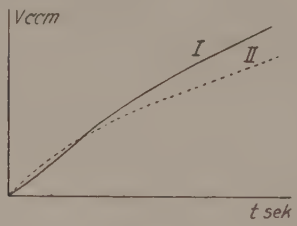


Fig. 3

Die in der Fig. 3 dargestellten Ergebnisse aus meiner ersten Arbeit über die aktiven Stellen[3]) zeigen auch, daß bei einem schnellen Erhitzen des Braunsteines zuerst ein aktiverer intermediärer Zustand eintritt.

Diese letzten Ergebnisse von mir stehen in Übereinstimmung mit der folgenden Erklärung der Durchmischung.

Die Durchmischung eines entsprechend erhitzten Kristallsystems bestimmt sich im Grenzfalle aus der schnelleren und stärkeren Veränderung in den festen Bindungen eines Realkristallsystems — bei Beibehaltung des Baus der anderen Bestandteile der oberflächlich liegenden Teile des Systems — damit es bis zu dem den Bedingungen entsprechendem Gleichgewichtszustande als Verwachsungskonglomerat kommt. Der katalytische Zerfall beginnt im Grenzfalle von den aktivierteren Stellen des Systems, welche in diesem Falle die aktivierten festen Bindungen sind. Nach dem Erschöpfen derselben bleiben noch die anderen oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems mit katalytischer Wirksamkeit übrig, die bei schnellerem Erhitzen weniger aktiviert geblieben sind, als bei langsamerem Erhitzen.

Das soeben Gesagte gilt auch für die in diesem Abschnitt angegebenen Ergebnisse bezüglich des Systems: Ag-Pulver—H_2O_2-Lösung, spezieller für die in der Fig. 2 dargestellten Werte.

Die Durchmischung der oberflächlich liegenden Bestandteile eines Realkristallsystems und sein rein physikalisches Verhalten.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei den Bedingungen, bei welchen eine Durchmischung der oberflächlich liegenden Bestandteile zu erwarten ist, zwei rein physikalische Eigenschaften des Realkristallsystems und sicher auch viele andere durch ein Maximum gehen.

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 75 (1942).

Härte. Ein Stück von 4 g Gold wurde in Form eines Bandes (6 mm breit und 4 cm lang) gewalzt, die Mitte des Bandes in drei Teile geteilt, die drei Teile entsprechend erhitzt und durch einen Sklerometer nach Seebeck mit 10 und 15 g Belastung geritzt. Mit Hilfe eines Metall-Mikroskops wurde dann die Breite der dabei entstehenden Linien ausgemessen.

In der Tabelle I sind als Beispiele die Ergebnisse einiger unserer Versuche angegeben.

Tabelle I. Gewicht 15 g.

Erhitzung	I		II		III	
		Breite		Breite		Breite
Temperatur	300	1,5	500	1,2	500	1,8
Dauer in Stdn.	24		3		20	
Temperatur	300	1,3	500	1,2	500	1,5
Dauer in Stdn.	24		10		48	
Temperatur	750	1,4	300	1	300	1,2
Dauer in Stdn.	24		1		24	

Strichelseite in Skalenteilen des Okularmikrometers: 1 Skalenteil = 0,03 mm.

Beim ersten Erhitzen wurden alle drei Stücke gleichzeitig erhitzt, beim zweiten nur zwei und beim dritten nur das letzte.

Aus den in Tabelle I angegebenen Ergebnissen ersieht man, daß nach dem zweiten Erhitzen, obwohl es höher als auch niedriger war als das erste, die Härte größer wird.

Elektrische Leitfähigkeit. Neun Drähte von einer CrNi-Legierung — 0,4 mm Durchmesser — von gleicher Länge — 12 cm — wurden in einem Quarzrohr im Vakuum — 0,01 mm Hg — zuerst 24 Stunden lang auf 450° erhitzt. Nach Entnahme der I. Probe [drei Drähten] wurden die zurückgebliebenen sechs verschieden lange Zeit z. B. 30 Minuten und 24 Stunden bei 750° erhitzt und die II. und III. Probe entnommen. Der elektrische Widerstand der so erhitzten Drähte wurde mit Hilfe einer Brücke gemessen.

Eine Anzahl von Versuchen, die immer mit neun Drähten ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß bei etwa halbstündigem Erhitzen sich die elektrische Leitfähigkeit der Drähte vergrößert, um bei weiterem Erhitzen wieder abzunehmen.

Einen gleichen Effekt der Durchmischung beobachtet man auch, falls man die Drähte zuerst z. B. bei 750° 24 Stunden lang und dann verschieden lange Zeit z. B. bei 450° erhitzt.

Festigkeit. Durch Ausmessen der Festigkeit im Quarzrohr und Vakuum der höher und niedriger erhitzten CrNi-Drähte konnte ein Effekt der Durchmischung nicht aufgefunden werden. Es wurde aber dabei festgestellt, daß sich die Veränderung der Festigkeit bei einem solchen Erhitzen umkehrbar ändert.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Erklärung der von mir beobachteten Tatsachen über die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung einer elektrolytisch niedergeschlagenen Ag-Schicht, ausgehend vom Bau der Schicht als Realkristallsystem, angegeben.

2. Es wurde aufs neue experimentell gezeigt, daß beim Erhitzen eines sich bei einer höheren oder einer niedrigeren Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Systems auf verschieden lange Zeitdauer bei einer niedrigeren bzw. höheren Temperatur, dem Übergang zu dem neuen Gleichgewichtszustand eine Durchmischung vorausgeht. Dieser Durchmischung entspricht im Grenzfall nur eine entsprechende Vergrößerung der Ungesättigtheit der festen Bindungen des Systems. Der größeren Ungesättigtheit dieser Teile entspricht eine Vergrößerung der Härte, der elektrischen Leitfähigkeit, der katalytischen Wirksamkeit usw.

3. Es wurde gezeigt, daß bei höherem und niedrigerem Erhitzen sich die Festigkeit eines Metalldrahtes umkehrbar verändert.

Aus dem Mineralogisch-petrographischen und Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. C. W. Correns).

Über die Thixotropie des Montmorillonits.

Von Helmut G. F. Winkler (Göttingen). (Eingegangen am 31. Mai 1943)

Unter Thixotropie versteht man die isotherme Änderung gewisser physikalischer Eigenschaften, die in Suspensionen allein durch mechanische Beanspruchung (z. B. Schütteln, Rühren usw.) hervorgerufen werden und in einer gewissen Zeit der Ruhe stets wieder ihren Ausgangszustand erreichen. Der Vorgang ist völlig reversibel und soll nach bisherigen Feststellungen ohne Wärmetönung erfolgen. Beispiele hierfür sind die reversible Sol-Gel-Umwandlung (9), die umkehrbare Viskositätsänderung (18), sowie die Zertrümmerung von koagulierten Aggregaten und ihre Wiedervereinigung zu den ursprünglichen Flocken nach einer gewissen Zeit der Ruhe (19).

Im folgenden soll die Erscheinung der reversiblen isothermen Sol—Gel-Umwandlung von Montmorillonitsuspensionen besprochen werden. Montmorillonit ist ein Tonmineral, welches aus Silikatschichtpaketen der Zusammensetzung $(Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}])_n$ aufgebaut ist (14, 16). Zwischen den Schichtpaketen besteht keine hauptvalenzmäßige Bindung. Ihr gegenseitiger Abstand ist je nach der Menge des zwischen ihnen gelagerten Quellungswassers veränderlich; er schwankt, wie Hofmann, Endell und Wilm (14) zuerst nachgewiesen haben, von 9,5 bis ca. 20 Å. Gegenüber anderen Tonmineralen hat Montmorillonit ein besonders hohes Vermögen, Kationen zu adsorbieren (15, 15a). Es kommt, wie auch Correns und Schlünz (4) gezeigt haben, in vielen Tonen und Böden vor; es ist der wesentliche Bestandteil der Mineralgemische, die unter den Namen Bentonit, gewisse Bleicherden und Bolus alba-Arten bekannt sind. Die Mineralteilchen sollen teils blättchen-, teils stäbchenförmig sein.

An den wässerigen Suspensionen des Bentonits wurde meines Wissens zuerst von Freundlich und Sachs (8) nachgewiesen, daß die Erscheinung der Sol—Gel-Umwandlung nicht auf Teilchen kolloider Größe beschränkt ist, was man nach den ersten Versuchen an einer Reihe von Oxydgelen annahm. Neuerdings weiß man, daß die Thixotropie in dispersen Systemen eine recht verbreitete Erscheinung ist. Sie tritt nicht nur in wässerigen Suspensionen von Mineralpulvern submikroskopischer und mikroskopischer Größe auf, sondern auch in Suspensionen solcher Pulver in organischen Flüssigkeiten. Im allgemeinen ist in apolaren Flüssigkeiten (5) die Thixotropie sogar noch höher als in Wasser, so daß nicht nur blättchen- und stäbchenförmige Teilchen, sondern grundsätzlich alle Materialteilchen bei hinreichend kleiner Korngröße in entsprechenden Flüssigkeiten Thixotropie zeigen können (19). Die Grade der Thixotropie aber sind sehr unterschiedlich. Sie richten sich nach der Teilchenform (stäbchen- und blättchenförmige Teilchen zeigen bedeutend höhere Grade als isometrische), nach der Teilchengröße, nach dem Dispersionsmittel und seinen etwaigen Elektrolytgehalten. Aber noch andere Faktoren spielen eine Rolle, die durch Experimente mit Montmorillonitsuspensionen aufgezeigt werden sollen.

Als Material wurde ein feines Montmorillonitpulver verwandt, welches wegen seines besonders hohen Grades der Thixotropie handelsüblich mit Tixoton benannt und von der Deutschen Bentonit A. G. vertrieben wird. Dieses Pulver stellt einen durch Sodabehandlung künstlich aktivierten Na-Montmorillonit dar. Wie die Röntgenanalyse erkennen läßt, enthält er nur sehr geringe Mengen an Fremdsubstanzen beigemengt (20). Es sind dieses Kalkspat, Quarz, Erz und etwas Glimmer. Quarz und Erz sind im wesentlichen in den Teilchen $> 50\,\mu r$ angereichert, die aber im Vergleich zu dem sonst sehr feinkörnigen Pulver (im wesentlichen $< 0{,}5\mu r$)

nur ca. 1 Gewichtsprozent betragen. Der Tixoton ist also mineralogisch ein recht reiner Na-Montmorillonit; chemisch muß stets die Beimengung an Soda berücksichtigt werden, die eine deutlich alkalische Reaktion der wässerigen Tixotonsuspension bewirkt. — Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Versuche mit dem Bentonit von Wyoming und dem Kaolin von Tischenreuth ausgeführt.

Als Maß für den Grad der Thixotropie wurde — wie schon früher (19) — nicht die „Erstarrungszeit" festgestellt, sondern der „thixotrope Grenzwert", der durch das Verhältnis V_{Fl}/V_{Sub} angegeben wird. Dieses Verhältnis ist folgendermaßen definiert: V_{Fl} ist dasjenige Flüssigkeitsvolumen, welches mit dem Volumen V_{Sub} der festen Substanz in einem Gläschen von bestimmtem Kreisdurchmesser ein thixotropes System bildet, dessen Erstarrungszeit gerade eine Minute beträgt. Dieses Verhältnis ist um so größer, je höher der Grad der Thixotropie eines Systems ist. [Über die experimentelle Bestimmung des Grenzwertes siehe Einzelheiten bei (19).] Zur Bestimmung von V_{Sub} muß die verwendete Gewichtsmenge in Gramm mit dem spezifischen Gewicht multipliziert werden. Dieses ist für den Montmorillonit infolge seiner eigentümlichen innerkristallinen Quellung im lufttrockenen Zustand höher als im stärker gequollenen. Die Dichte wurde von Hofmann, Endell und Wilm (14) für lufttrockenes Material mit 2,1 bestimmt. Eine sehr exakte Bestimmung ist aber nicht möglich. Für unsere Grenzwertbestimmung wurde mit einer Dichte für Montmorillonit von 2 gerechnet.

Die große Empfindlichkeit der Grenzwertbestimmung, die in einer früheren Arbeit (19) schon an Suspensionen von recht grobem Glaukonitpulver (ca. 5 μr) nachgewiesen wurde, soll hier an Suspensionen der bedeutend kleineren Tixotonteilchen nochmals gezeigt werden. Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, daß einer sehr geringen Konzentrationserhöhung der flüssigen Phase über den bei 1 Minute erreichten Grenzwert V_{Fl}/V_{Sub} hinaus eine sehr starke Verlängerung der Erstarrungszeit entspricht.

Konzentr. = V_{Fl}/V_{Sub}	Erstarrungszeit
33	1 Minute
34	6 Minuten
36	45 Minuten

Aus den hier angegebenen Werten und den in (19) dargestellten ergibt sich möglicherweise folgende Abhängigkeit:

Konzentration des Systems $= k_F \cdot \log$ Erstarrungszeit [k_F = Konstante der festen Phase (Korngröße, Mineralart usw.)].

Trotz dieser großen Empfindlichkeit wurde bei den Versuchen eine Fehlergrenze von 3 bis 5 Proz. festgestellt, die jedoch auf Ungleichmäßigkeiten in der Kornverteilung des Pulvers und auf Unregelmäßigkeiten während der Aufbereitung (Rühren mit einem Glasstab, Schütteln) zurückzuführen sein dürften.

Die hier angegebenen Grenzwerte wurden im allgemeinen in Gläschen von 8 mm lichter Weite ermittelt. Bei größer werdendem Gläschenradius muß sich der Grenzwert erniedrigen. Die Abhängigkeit kommt in der experimentell gefundenen Kurve (Fig. 1) zum Ausdruck.

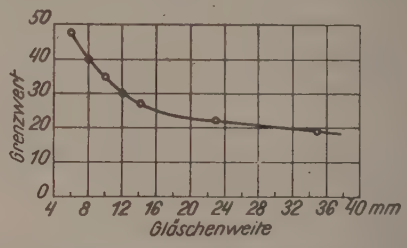


Fig. 1. Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von dem Durchmesser des Gläschens, in dem sich das System befindet.

Man könnte ferner annehmen, daß der Grenzwert auch von der Materialmenge, d. h. bei Verwendung von Gläschen gleichen Radius, von der Höhe der Suspension abhinge. Versuche zeigen aber folgende, innerhalb der Fehlergrenze gleichbleibende, Grenzwerte bei verschiedenen Höhen:

4 cm Höhe = 42,0 V_{Fl}/V_{Sub}
8 cm Höhe = 41,6 V_{Fl}/V_{Sub}
12 cm Höhe = 42,6 V_{Fl}/V_{Sub}

Das bedeutet, daß die Faktoren, welche die Verfestigung bewirken, im gesamten System gleichmäßig verteilt sind, oder wenn sie in bestimmten Bereichen angeordnet wären, daß dann diese Bereiche wiederum gleichmäßig verteilt sind. Denn sonst müßte das verschiedene Gewicht der verschieden hohen Gel-Säulen sich bemerkbar machen. Andere schon früher von Freundlich und Bircumshaw (7) gemachte Beobachtungen führten zu derselben Überlegung.

Weiterhin ist ein Einfluß der Temperatur auf thixotrope Systeme festzustellen. Freundlich (9) hat bereits darauf hingewiesen, daß die „Erstarrungszeit" mit höherer Temperatur abnimmt. Unter der Erstarrungszeit versteht man die Zeit, die ein System benötigt, um solch einen Grad der Festigkeit zu erreichen, daß es unter dem Einfluß der Schwerkraft (im umgekehrten Reagenzglas) nicht fließt. Der reziproke Wert der Erstarrungszeit kann als Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion betrachtet werden, die zur Verfestigung des Systems führt. Freundlich (10) hat an einem kolloiden Eisen-

oxydsol, welches mit NaCl-Zusatz Thixotropie zeigte, festgestellt, daß die Arrheniussche Gleichung, die allgemein für chemische Reaktionen die Temperaturabhängigkeit angibt, auch hier erfüllt ist. Es ist: $\log k = -\frac{A}{T} + H.$

(Es bedeuten: k = Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, T = absolute Temperatur, A und H = Konstanten.)

An einem thixotropen System noch gröberer mikroskopischer Teilchen wurde jetzt ebenfalls die Temperaturabhängigkeit festgestellt. Bei den wässerigen Suspensionen des Tixotons war eine sehr starke Verkürzung der Erstarrungszeit mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Erstarrungszeit steht aber im reziproken Verhältnis mit dem thixotropen Grenzwert; denn der Grenzwert ist für ein bestimmtes System um so größer, je kürzer die Zeit ist, die dieses System benötigt, um zu erstarren. Es kann dann auch der thixotrope Grenzwert als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden; denn je langsamer diese ist, um so länger ist die Erstarrungszeit und um so mehr muß die Konzentration der festen Phase erhöht werden, damit ein System mit einer Erstarrungszeit von gerade einer Minute entsteht. Das bedeutet, daß auch der Grenzwert kleiner wird, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt.

Betrachtet man die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 bis 90° erhaltenen Grenzwerte einer wässerigen Suspension mikroskopischer Montmorillonitteilchen (Tixoton), so stellt man fest, daß auch hier die Temperaturabhängigkeit gut durch die Arrheniussche Gleichung wiedergegeben wird.

Tabelle I.

t°	V_{Fl}/V_{Sub}	$1/T \cdot 10^4$	$\log V_{Fl}/V_{Sub} \cdot 10^2$
25	43,0	33,5	63,4
50	47,0	31,0	67,2
70	49,6	29,2	69,6
80	51,0	28,3	70,8
90	52,0	27,5	71,6

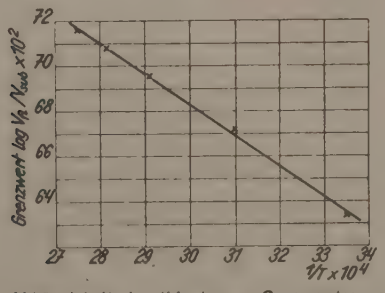


Fig. 2. Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von der Temperatur. Die Arrheniussche Gleichung ist erfüllt. (Substanz: Montmorillonitpulver.)

Diese Werte sind in Fig. 2 dargestellt. Sie zeigt die von der Arrheniusschen Gleichung geforderte Anordnung der Logarithmen der Grenzwerte auf einer Geraden, wenn als Abszisse der reziproke Wert der absoluten Temperatur aufgetragen wird. Aus dieser Temperaturabhängigkeit geht auch hervor, daß die Sol—Gel-Umwandlung ein Vorgang ist, der mit einer Wärmetönung verlaufen muß. Daß sie praktisch nicht gemessen werden konnte, spricht für ihre außerordentliche Kleinheit.

Es wurde der Grad der Thixotropie des Montmorillonits, ausgedrückt durch den bei Zimmertemperatur von 20° C bestimmten Grenzwert V_{Fl}/V_{Sub}, unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Thixotropie in wässerigen Lösungen bzw. organischen Flüssigkeiten.

Daß die Thixotropie durch Elektrolytzusätze beeinflußt werden kann, ist schon lange bekannt. An Mineralpulvern mikroskopischer Größe konnte gezeigt werden (19), daß gewisse Elektrolyte den Grad der Thixotropie erniedrigen können, während andere ihn erhöhen. Erhöhend wirken beim Kaolinit und beim Glimmer z. B. NaCl und in noch stärkerem Maße KCl; $BaCl_2$ und $CaCl_2$ setzen den Grad herab. Es erhebt sich nun die Frage, ob eine derartige Abhängigkeit auch beim Montmorillonit zu beobachten ist.

Stellt man Suspensionen von lufttrockenem Tixoton mit wässerigen Elektrolytlösungen her, so erhält man die in Tabelle II angegebenen Grenzwerte. [Zum Vergleich ist eine Versuchsreihe mit Kaolinit angegeben; aus (19)].

Tabelle II.

Mol/L.	Montmorillonit in				Kaolinit in
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	KCl
0	40	40	40	40	12
0,05	34	34	37	33	—
0,10	29	28	32	28	13
0,25	20	19	22	19	15
0,5	10	7,5	9	9,5	19
1,0	5	6	7	5,5	21,5

(Temperatur 20°; 8-mm-Glas. Die Werte ändern sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht.)

Freundlich (10) hat an einem kolloiden Eisenoxyd-Sol die Abhängigkeit der Erstarrungszeit von der Elektrolytkonzentration festgestellt; sie soll der Gleichung $\ln \vartheta = -k_1 \cdot c$ folgen, worin ϑ = Erstarrungszeit, c = Elektrolytkonzentration und k_1 = Konstante bedeuten. Da die Grenzwerte jeweils umgekehrt proportional der Erstarrungszeit sind, müßte die entsprechende Gleichung gelten, wenn für ϑ der reziproke

Grenzwert eingesetzt wird. Dieser Gleichung folgt die beobachtete Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei Tixoton- und Kaolinitsystemen jedoch nicht. Es verhalten sich also thixotrope Systeme mikroskopischer Mineralpulver hier anders als diejenigen kolloider Metalloxyde.

Eine Erhöhung des Grenzwertes wie bei Systemen von Kaolinit in KCl-Lösungen tritt in keinem Falle ein, sondern stets nur eine Verringerung des Grades der Thixotropie. (Es wurden auch noch Versuche mit Na_2SiO_3 und mit einer Sulfitablauge der Zellwollindustrie unternommen; auch diese Versuche zeigten eine starke Erniedrigung des Grenzwertes.) Es gelang also bisher nicht, im Gegensatz zu anderen Mineralpulvern, eine wässerige Lösung zu finden, in der der thixotrope Grenzwert des lufttrocken eingetragenen Montmorillonits so hoch oder gar noch höher als in reinem Wasser ist.

Dieser Unterschied zum Kaolinit ist bemerkenswert; denn seit v. Engelhardt (5) nachgewiesen hat, daß der Grad der Thixotropie um so größer ist, je größer die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase ist, erlaubt uns die Ermittlung des thixotropen Grenzwertes Einblicke in die Grenzflächenverhältnisse. Ohne jetzt näher darauf einzugehen, kann bereits festgestellt werden, daß die Grenzflächenspannung in einem System Kaolinit/KCl-Lösung sich sehr von derjenigen eines Systems Montmorillonit/KCl-Lösung unterscheidet. Dieser Unterschied wird noch deutlicher durch den Vergleich der Grenzwerte von Montmorillonit einerseits und andererseits von Kaolinit, Quarz, Feldspat, Flußspat, Quarzglas in organischen Flüssigkeiten. Es konnte gezeigt werden (19), daß alle die letztgenannten Pulver einen bedeutend höheren Grad der Thixotropie als in Wasser in den apolaren organischen Flüssigkeiten Benzol, Xylol, Heptan und Hexan haben, wobei die Höhe des thixotropen Grenzwertes in der Reihenfolge Benzol → Hexan zunimmt. Andere Flüssigkeiten ließen eine Erniedrigung des Grenzwertes eintreten.

Der Einfluß organischer Flüssigkeiten auf den Thixotropiegrad des Montmorillonits wurde festgestellt. Es wurde Tixoton benutzt, dem durch Trocknen bei 105° ein Teil des innerkristallinen Quellungswassers ausgetrieben worden war. Es ergaben sich folgende Grenzwerte, die in Tabelle III denjenigen, welche Kaolinsysteme liefern, gegenübergestellt sind.

Man erkennt, daß die Grenzwerte der Montmorillonitsysteme in keiner Weise eine ähnliche Abhängigkeit von den organischen Flüssigkeiten zeigen wie für die Kaolinsysteme ermittelt (19) und auch begründet worden ist (5). Vielmehr

Tabelle III.

Grenzwert bei	Tixoton	Kaolinit
Hexan	2,7	21,4
Heptan	—	19,0
Benzol	2,0	15,2
CCl_4	2,3	13,2
Nitrobenzol	2,0	11,8
Wasser	40,0	10,4
Methanol	3,0	9,2
Äthanol	2,6	6,7
iso-Pentanol	2,2	4,9
n-Butanol	2,2	3,3
sek.-Oktanol	1,8	—

beobachtet man, daß die Grenzwerte sehr stark auf 2—3 heruntergedrückt sind, wobei es auffallenderweise völlig gleichgültig ist, wie der elektrische Aufbau der betreffenden organischen Flüssigkeiten ist. Es unterscheidet sich also Montmorillonit grundsätzlich von allen anderen bisher untersuchten thixotropen Mineralpulvern. Wie ist dies zu erklären?

Als noch nicht bekannt war, daß außer Bentonit auch andere Mineralpulver ohne Elektrolytzusatz thixotrop sind, führte man die Thixotropie des Bentonits auf die Quellfähigkeit des Montmorillonits zurück (9, 10). Es ist nun zwar nicht so, daß die Quellung der Teilchen „die entscheidende Voraussetzung für das Auftreten der thixotropen Gelbildung" ist, wie es Freundlich damals ausdrückte. Aber die Ursache für die Unterschiedlichkeit des thixotropen Verhaltens von Montmorillonit gegenüber anderen Mineralpulvern wird in dem Quellvermögen zu suchen sein.

Montmorillonit hat je nach dem Dampfdruck zwischen seine Si—Al-Schichtpakete verschiedene Mengen Quellungswasser eingelagert. Im teilweise gequollenen lufttrockenen Zustand enthält der Montmorillonit etwa 18 Proz. Quellungswasser (14), welches sich möglicherweise in mehreren ebenen Wassersechsecknetz-Schichten (13) zwischen die Silikatschichtpakete legt und dort einen Raum von ca. 9 Å Höhe ausfüllt. Ist der Montmorillonit vollständig gequollen, so wird ein Raum von ca. 14 Å Höhe durch die Flüssigkeit ausgefüllt. Man kann sich nun die Vorstellung machen, daß das Wasser gleichsam von einem Schichtzwischenraum zum andern überquillt, so daß der ganze Kristall oder das ganze Kristallaggregat von einer — im Vergleich zu andern Mineralteilchen — besonders dicken Wasserhülle umgeben sein wird. Nach dieser Vorstellung hätte man es dann bei Betrachtung der Grenzflächenverhältnisse nicht mehr mit der Grenzfläche Montmorillonit/flüssige Phase, sondern mit der Grenzfläche: vom Montmorillonit gebundenes Wasser/flüssige Phase zu tun.

Wenn diese grobe Vorstellung zu Recht besteht, dann müßte erwartet werden, daß sich die Grenzflächenverhältnisse völlig ändern, wenn es gelänge, an die Stelle des Wassers eine andere Flüssigkeit zu bringen. Dieses müßte wohl möglich sein; denn die Quellung, d. h. die Einlagerung von Flüssigkeit zwischen die Schichtpakete, ist nicht allein an Wasser gebunden. Es quillt der Montmorillonit auch z. B. in Methanol, Äthanol, Butanol, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol und anderen, wie durch Röntgenaufnahmen der in jenen Flüssigkeiten 24 Stunden lang gequollenen Tixotonproben[1]) festgestellt wurde. Es müßte demnach möglich sein, durch Flüssigkeiten, die sich vollständig mit Wasser mischen, allmählich das Wasser zu verdrängen, sozusagen auszuwaschen. Wo. Ostwald und Haller (17) ist solch eine Verdrängung des Quellwassers eines Bentonits zunächst durch Äthanol und dann durch Äther geglückt. Dieser „Äther-Montmorillonit" zeigte in verschiedenen organischen Flüssigkeiten völlig andere Sedimentationsvolumina als der normale „Wasser-Montmorillonit". Dieser Unterschied muß auf eine Änderung der Grenzflächenspannungen zurückgeführt werden, denn das Sedimentationsvolumen ist auch ein Ausdruck hierfür, genau so wie es für den thixotropen Grenzwert nachgewiesen worden ist. [Der enge Zusammenhang zwischen Sedimentvolumen und Thixotropie ist ja häufig schon aufgezeigt worden, z. B. (11, 1).]

Um eine nochmalige Bestätigung jener Ergebnisse zu erhalten, wurde Tixoton, welcher in H_2O aufbereitet und 24 Stunden lang dem Quellen überlassen worden war, durch schrittweise Erhöhung der Methanolmenge im Ultrafilter mit Methanol-Wassergemischen behandelt. Auf diese Weise wurde schließlich das Wasser ausgewaschen. Dieser „Methanol-Montmorillonit", der feucht eingewogen wurde, hat dann in Methanol den thixotropen Grenzwert von 20, während der des „Wasser-Montmorillonits" in Methanol nur 3 betrug. — In einem Gemisch von 70 Proz. Benzol und 30 Proz. Methanol zeigt der „Methanol-Montmorillonit" sogar einen noch höheren Grenzwert von 28,6. Hier scheint sich der apolare Charakter des Benzols bemerkbar zu machen; denn apolare Flüssigkeiten erhöhen den Grad der Thixotropie, wenn sie unmittelbar an die Grenzflächen gelangen können. Beim „Methanol-Montmorillonit" ist das infolge der Mischbarkeit von Benzol und Methanol möglich; beim „Wasser-Montmorillonit" jedoch konnte Benzol nicht an die Grenzfläche gelangen, so daß dort der thixotrope Grenzwert durch Benzol nicht erhöht werden konnte.

Aber weiter muß bei unserer Vorstellung berücksichtigt werden, daß der Montmorillonit, wenn er in eine Flüssigkeit kommt, zunächst noch weiter quillt und Moleküle der fremden Flüssigkeit bzw. Ionen aufnimmt. Man hat es demnach nicht einfach mit der Grenzfläche flüssige Phase/Quellwasser zu tun, denn in diesem Quellwasser befinden sich Moleküle bzw. Ionen der hinzugefügten flüssigen Phase, die infolge weiterer Quellung des Kristalls eingebaut oder adsorptiv gebunden worden sind. Ferner ist zu beachten, daß diese Ionen sich hydratisieren, so daß bei geeigneten Zusätzen sich auch noch die Dicke der die Teilchen umgebenden Wasserhülle stark ändern könnte. Die Grenzflächenverhältnisse werden hier also sicherlich von sehr ineinandergreifenden Faktoren bestimmt, die durch die Tatsache der innerkristallinen Quellung und der wohl auch damit verbundenen hohen Adsorptionsfähigkeit bedingt sind[2]).

So sind auch die Versuche Freundlichs (8) zu verstehen, der beobachtet hat, daß die Zunahme der Thixotropie parallel mit der Zunahme der „Quellung" des Bentonits geht. Hier ist aber unter „Quellung" nicht einfach die innerkristalline Quellung zu verstehen, sondern die Fähigkeit, ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen adsorptiv zu binden. Und diese Fähigkeit dürfte im wesentlichen von den Faktoren abhängen, die vorher angedeutet worden sind. Daß hierbei die adsorbierten Ionen eine wichtige Rolle spielen, konnte ebenfalls von Freundlich gezeigt werden. Er beobachtete bei einem elektrodialysierten Bentonit eine viel geringere adsorptive Wasseraufnahme als bei irgendeinem Alkali-Bentonit. Und entsprechend stellte er fest, daß der Alkali-Bentonit stark thixotrop ist, während der elektrodialysierte H-Bentonit in den Versuchen Freundlichs kein thixotropes Gel mehr bildete. Uns gelang es zwar, mit elektrodialysiertem Tixoton und H_2O noch ein deutlich thixotropes System herzustellen; aber der Grad der Thixotropie war doch bedeutend geringer als bei dem nichtdialysierten oder bei Montmorillonit, welcher Alkali-Ionen adsorbiet hatte.

Übrigens ist der Grad der innerkristallinen Quellung, d. h. der gegenseitige Abstand der Schichtpakete, allein nicht verantwortlich für den Thixotropiegrad. Das beweist die Tatsache, daß der H-Montmorillonit in H_2O genau so wie der

[1]) Dem Tixoton ist vorher durch Trocknen bei 200° ein beträchtlicher Teil des im lufttrockenen Zustand vorhandenen Quellungswassers ausgetrieben worden.

[2]) Außerdem besteht die Möglichkeit, daß gewisse Flüssigkeitsgemische bzw. Elektrolytkonzentrationen (wie z. B. 0,5 n NH_4OH) peptisierend wirken können und so ermöglichen, daß die Teilchenaggregate des Montmorillonits beim Schütteln und Rühren stärker zerteilt werden können.

undialysierte Montmorillonit vollständig innerkristallin gequollen ist, aber doch einen geringeren Thixotropiegrad aufweist (genau so wie Montmorillonit in organischen Flüssigkeiten auch vollständig gequollen, aber nur ganz wenig thixotrop ist). Es spielt in wässerigen Lösungen also die Anwesenheit von Ionen und ihre Hydratisation eine große Rolle.

Die eigenartige Beeinflussung der Thixotropie durch schrittweise Zugabe sehr geringer Mengen von K-Ionen zu elektrodialysiertem Montmorillonit — welche Freundlich (10) bereits durch Beobachtung der Erstarrungszeit in großen Zügen festgestellt hat — kommt in der Fig. 3 sehr anschaulich zum Ausdruck.

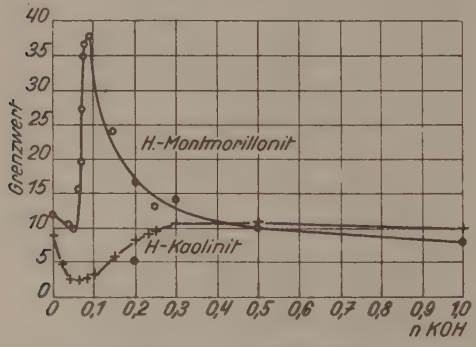


Fig. 3. Die Thixotropie des H-Montmorillonits und des H-Kaolinits in verschiedenen KOH-Konzentrationen.

Die rechts von 0,1 n KOH gelegenen Kurvenäste entsprechen im Prinzip den in Tabelle II angegebenen Werten; dort wurde undialysiertes, d. h. mit Ionen beladenes Material untersucht.

Das Verhalten des Montmorillonits ist sehr auffällig; denn es ist völlig anders als das des Kaolinits bei entsprechenden Elektrolytkonzentrationen. Auch hier wird wohl die eigentliche Ursache des unterschiedlichen Verhaltens des Montmorillonits in der Eigenschaft der innerkristallinen Quellung und der Faktoren zu suchen sein, die durch diese Quellung bedingt oder stark gefördert sind.

Durch folgende Versuche läßt sich nun zeigen, daß die Thixotropie weitgehend von der im Ausgangsmaterial vorhandenen Menge des Quellungswassers bzw. von der Menge der nichtwässerigen Beimengungen zum Quellungswasser abhängt. Es wurden die Grenzwerte in verschiedenen Methanol-Wassergemischen und in verschiedenen KOH-Konzentrationen ermittelt, und zwar für den ersten Fall in drei Versuchsreihen, nämlich am Tixoton, dem durch Trocknen bei 105° ein großer Teil des Quellungswassers ausgetrieben worden ist, ferner am lufttrockenen Tixoton, der schon mehr Quellungswasser enthält und endlich am Tixoton, der im Laufe von 24 Stunden vollständig mit H_2O gequollen war. Die Abhängigkeit von der KOH-Konzentration wurde nur am lufttrockenen und am völlig gequollenen Tixoton ermittelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 und 5 dargestellt. (Die Kurven sind direkt miteinander vergleichbar, da alle Gewichtsmengen auf lufttrockenes Pulver bezogen worden sind.)

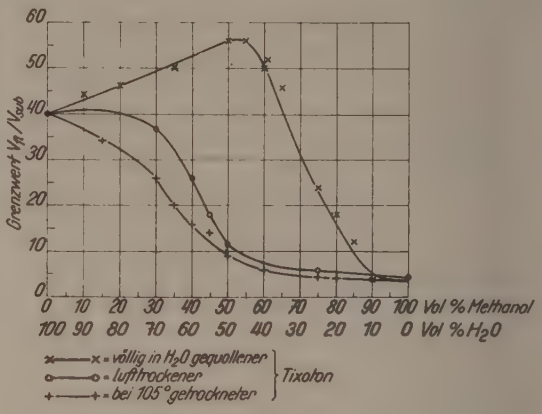


Fig. 4. Die Thixotropie des Montmorillonits in verschiedenen Methanol-Wassergemischen.

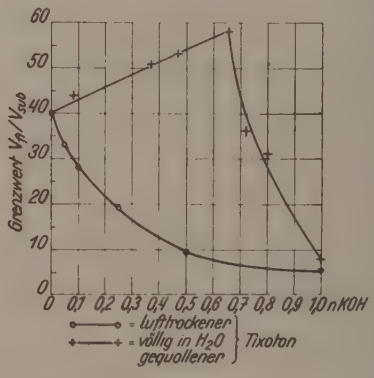


Fig. 5. Die Thixotropie des Montmorillonits in verschiedenen KOH-Konzentrationen.

Man erkennt, daß die Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von dem Methanol-Wassergemisch bzw. von der Elektrolytkonzentration sehr unterschiedlich ist, je nachdem der Montmorillonit im Ausgangszustand vollständig in H_2O gequollen war oder ob er wenig (Tixoton lufttrocken) oder viel (Tixoton bei 105° getrocknet) von den nichtwässerigen Molekülen bzw. Ionen im Verlaufe seiner Quellung aufnehmen mußte. Außerdem stellt man innerhalb einer Versuchsreihe eine starke Abhängigkeit des Grenzwertes von dem Prozentsatz des Methanol-Wassergemisches fest. Auch diese Abhängigkeit

st für die verschieden stark gequollenen Ausgangssubstanzen nicht gleich. Bei den beiden zu Beginn der Versuche nur teilweise mit Wasser gequollenen Pulvern wird ein Abfall mit größer werdendem Prozentgehalt an Methanol beobachtet. Entsprechend verringert sich auch der Grenzwert dieser Pulver ständig mit zunehmender Elektrolytkonzentration. Der vollständig mit Wasser gequollene Montmorillonit jedoch verhält sich überraschenderweise völlig anders. Sein Grenzwert fällt mit zunehmender Elektrolyt- bzw. Methanolkonzentration nicht ab, sondern steigt kontinuierlich bis ca. 150 Proz. seines Ausgangswertes in H_2O an. Dieser Wert ist bei einer gewissen Konzentration erreicht, die von dem Vorkommen bzw. der Vorbehandlung des Montmorillonits abhängig ist. Denn da der Montmorillonit in sehr starkem Maße Kationen adsorptiv binden kann, spielt die Art und die Menge der Besetzung der Oberfläche im Ausgangsmaterial weitgehend in diese thixotropen Vorgänge hinein. Dieses konnte durch einen Parallelversuch zum Tixoton am Bentonit von Wyoming gezeigt werden. Während der vollständig unter Wasser gequollene Tixoton seinen höchsten Thixotropiegrad in einem Gemisch von 53 Proz. Methanol hat, erreicht der Bentonit von Wyoming seinen höchsten Grenzwert erst bei 84 Proz. Methanol.

In KOH-Lösung wurde beim völlig gequollenen Tixoton dieser thixotrope Höchstwert bei 0,65 n KOH erreicht; er betrug 56 gegenüber 40 in H_2O. Ein teilweise gequollener, lufttrockener Tixoton hat dagegen bei dieser Konzentration schon fast seinen Tiefstwert erreicht. Der Unterschied ist sehr stark; das Verhältnis der Grenzwerte beträgt 7:1.

An dieser letzten Versuchsreihe, die die Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von der Elektrolytkonzentration aufzeigt, erkennt man quantitativ, was in der Erdölbohrpraxis schon lange bekannt ist, daß der vollständig mit Wasser gequollene Tixoton bei Zusatz von Elektrolyten seinen hohen Grad der Thixotropie erhält oder sogar noch erhöht, während der nicht vorher vollständig gequollene Tixoton ausflockt und nicht mehr den gewünschten Grad der Thixotropie zeigt (21).

Abhängigkeit des Thixotropiegrades von der Korngröße.

Die Abhängigkeit des Grades der Thixotropie von der Größe der Teilchen konnte besonders gut an Suspensionen von Glimmer und Kaolinit gezeigt werden (19): Der Thixotropiegrad steigt mit kleiner werdendem Teilchenradius. Diese Abhängigkeit ist nach v. Engelhardt (5) folgendermaßen erklärbar: „Zwischen den festen Teilchen eines thixotropen Systems sind anziehende und abstoßende Kräfte anzunehmen, von denen die letzteren schneller mit der Entfernung abnehmen, so daß die Teilchen im starren Gel eine bestimmte kräftefreie Lage zueinander einnehmen. Die dieser Lage entsprechende Teilchenentfernung bestimmt die im starren Gel festgehaltene Flüssigkeitsmenge." Eine große Teilchenentfernung entspricht einem hohen thixotropen Grenzwert. Sitz der die Abstoßungskräfte bewirkenden freien Ladungen sind die Teilchenoberflächen, während die Anziehungskräfte an das Volumen der Teilchen gebunden sind; es sind Massenkräfte. Es wirken sich also Oberfläche und Volumen der Teilchen auf die Höhe des Grenzwertes aus.

Es soll hier am Beispiel des Montmorillonits noch einmal in besonders anschaulicher Weise die Abhängigkeit des Grenzwertes von der Teilchengröße gezeigt werden. Die Versuche geben gleichzeitig ein schönes Bild von der dispergierenden Wirkung des Ultraschalls; denn mit Hilfe des Ultraschalls wurden die Teilchen schrittweise verkleinert.

Als Ultraschallapparatur[3]) dienten ein Generator der 175 Khz lieferte und ein Magnetostriktionsschwinger, dessen Nickelpakete in einem Topf so angeordnet waren, daß eine gut fokussierte Schallwelle von beträchtlicher Intensität entstand. Die Leistung des Generators war veränderlich; seine Höchstleistung betrug ca. 1,5 KW. Wieviel Prozent hiervon als Schallleistung umgewandelt werden, ist nicht einwandfrei gemessen worden. Die Atlaswerke geben ca. 45 Proz. an. Von dieser Schallenergie wird nur ein unbekannter Bruchteil durch die Wand des benutzten Gläschens auf das sich in ihm befindliche thixotrope System übertragen. Es wurde aber während der Versuche auf möglichst gleiche Schallübertragungsverhältnisse geachtet, indem das Gefäß und die Stellung des Gefäßes zur fokussierten Schallwelle stets gleich gelassen wurden. So wurde gewährleistet, daß die vom System aufgenommene Schallenergie jeweils konstant geblieben ist. In diesem Fall kann dann als relative Maßzahl für die Schall-Leistung einfach die elektrische Leistung des Generators benutzt werden, welche proportional der am Gerät unmittelbar ablesbaren Spannung über dem Sender ist.

Da nun aber die Schallwelle am intensivsten an den Grenzflächen wirkt (2) und da diese Wirkung ferner davon abhängt, ob z. B. die Grenzfläche Gel/Luft gerade in Höhe eines Schwingungsknotens oder Schwingungsbauches

[3]) Die Atlas-Werke, Bremen, gestatteten uns in zuvorkommendster Weise die Benutzung ihrer Ultraschallapparatur.

der stehenden Welle liegt, wurde die Höhe der Gelsäule geändert und so durch mehrere Versuche eine Mittelwertsbildung erreicht. Die erhaltenen Mittelwerte sind gut reproduzierbar.

Die folgenden Versuche wurden mit Tixoton in einem Gläschen von 8 mm ⌀ mit gleichbleibender voller Generatorleistung ausgeführt; die Temperatur betrug ca. 23 Grad. Um zu vermeiden, daß eine starke Temperaturerhöhung mit zunehmender Beschallungsdauer eintrat, wurde nur immer in Zeitteilen von 5 Sekunden beschallt und dann wieder in Wasser gekühlt.

Die erstarrten Systeme wurden sofort durch den Ultraschall verflüssigt, was schon von Freundlich, Bogowski und Söllner (12) beschrieben worden ist. Diese Autoren beobachteten aber an ihren Metalloxyd-Gallerten keine Veränderungen der Erstarrungszeit, während die hier untersuchten Tixotonsysteme immer „steifer" wurden. Diese Viskositätszunahme kommt in der Erhöhung des Grenzwertes zum Ausdruck, welche wiederum auf eine zunehmende Verkleinerung der Teilchen zurückzuführen ist. Es ergaben sich folgende Grenzwerte in Abhängigkeit von der Dauer der Beschallung.

Tabelle IV.

Beschallungszeit in Sek.	Grenzwert V_{Fl}/V_{Sub}
0	40
5	50
10	58
15	62
30	66
45	68
60	69
120	72
180	72

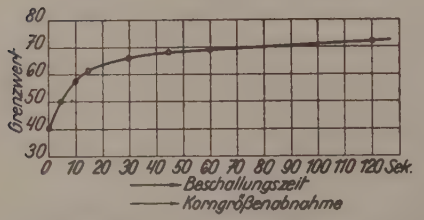


Fig. 6. Abhängigkeit des thixotropen Grenzwertes von der Dauer der Aufbereitungszeit durch Ultraschall (175 Khz).

Die Fig. 6, welche die Werte der Tabelle IV darstellt, läßt erkennen, wie der Grenzwert mit zunehmender Beschallungszeit, d. h. mit abnehmender Teilchengröße ansteigt, bis schließlich ein gewisser Endzustand erreicht ist. Demnach sind die Teilchenaggregate in der Ausgangsprobe durch Rühren und Schütteln noch nicht bis zu den Einzelteilchen aufbereitet gewesen, wie z. B. in den Freundlichschen Metalloxydgallerten. Es bedurfte hierzu einer intensiveren Kraft als Schütteln und Rühren, einer Kraft, die sehr intensiv in den kleinen Bereichen der Teilchenaggregate wirkt. Der Ultraschall ist hierzu in der Lage. Über die Art, wie eine Zerteilung vor sich geht, gibt es verschiedene Ansichten (2). Sie soll uns hier nicht beschäftigen; es genügt in diesem Falle zu beobachten, in welchem Maße der thixotrope Grenzwert mit der Dispergierung steigt. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß der Grenzwert einem Endwert zustrebt, d. h. einem Zustand, wo sich die Dispersität nicht mehr ändert. Es kann noch nicht gesagt werden, ob hier wirklich die Teilchenaggregate alle in ihre Einzelteilchen zerschlagen oder vielleicht sogar in einzelne Schichtpakete aufgespalten worden sind oder nicht. Ohne nähere Prüfung durch eine mechanische Analyse darf man das nicht annehmen, denn wir wissen von Brandt, Freund und Hiedemann (3), daß die Teilnahme eines Teilchens an der akustischen Schwingung des Mediums in einer stehenden Schallwelle von der Frequenz und dem Teilchenradius abhängt. Entsprechend hängt auch die Aufbereitung, also die Zerschlagung größerer Teilchenaggregate zu kleineren und schließlich zu den Einzelteilchen von der Frequenz ab. Man kann also nur sagen, daß der Ultraschall bei der verwendeten Energie in ca. 2—3 Minuten die Montmorillonitpartikel vollständig aufbereitet, so weit es bei der benutzen Frequenz möglich ist. Hierbei steigt der thixotrope Grenzwert mit dem Dispersitätsgrad an[4]).

Verflüssigung thixotroper Gele verschiedener Konzentrationen.

Es sollen hier noch die Ergebnisse einer Versuchsreihe mitgeteilt werden, die vielleicht in der Lage sind, Klärung über die Festigkeitszustände in einem thixotropen Gel zu erbringen. — Verschieden stark konzentrierte wässerige Tixotonsuspensionen, die vorher vollständig durch Ultraschall aufbereitet und 1 Minute der Ruhe überlassen waren, wurden jeweils gleiche Zeiten (5 Sekunden) einer so großen Schallenergie ausgesetzt, bis die Systeme an der Grenzlinie Gel/Glas/Luft gerade verflüssigt werden konnten. Hierbei ergab sich eine Abhängigkeit zwischen der Konzentration (ausgedrückt durch das Verhältnis Flüssigkeitsvolumen V_{Fl} durch Gramm der festen Phase g_{Sub}) und dem Arbeitsaufwand, der notwendig war, um gerade den Beginn der Verflüssigung des entsprechenden Gels einzuleiten. Als Maß für die elektrische Leistung wird

[4]) Es wäre vielleicht möglich, nach weiterer Klärung der gegenseitigen Zusammenhänge, den thixotropen Grenzwert auch als Maß für den Dispersitätsgrad sehr feiner thixotroper Pulver zu benutzen.

das Quadrat von der direkt ablesbaren Spannung über dem Sender angegeben, welches ja der Leistung proportional ist. Versuchstemperatur ca. 25°.

Es ergaben sich folgende Werte, die in Tabelle V und Fig. 7 dargestellt sind.

Tabelle V.

Konzentration V_{Fl}/g_{Sub}	Volt² · 10² bei gerade eintretender Verflüssigung
12	225
16	170
20	121
24	100
28	74
30	70,5
32	68
34	64
36	64

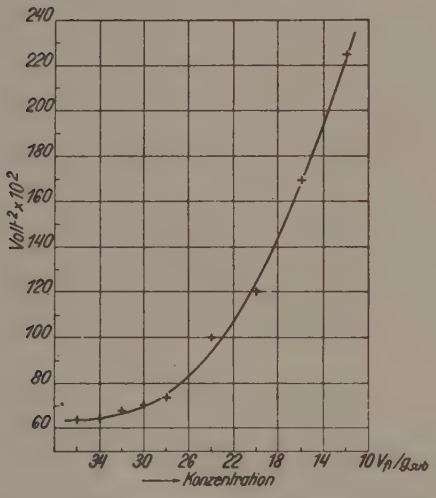


Fig. 7. Der Arbeitsaufwand zur Verflüssigung verschieden stark konzentrierter thixotroper Gele.

Man erkennt, daß die Festigkeit des Gelsystems mit zunehmender Konzentration der festen Phase sehr stark ansteigt. Die Kurve stellt keine einfache exponentielle Abhängigkeit dar.

Eine Deutung der Vorgänge soll später versucht werden; hier sollte nur die Erscheinung selbst in Kürze mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

An Suspensionen von Montmorillonit (Tixoton) in wässerigen Lösungen und in organischen Flüssigkeiten wurde die thixotrope Sol—Gel-Umwandlung untersucht. Eine Anzahl neuer Versuchsergebnisse wird mitgeteilt.

Als Maß für den Grad der Thixotropie diente der bequem und schnell bestimmbare „thixotrope Grenzwert".

Die Beziehung zwischen Erstarrungszeit und thixotropem Grenzwert wurde erörtert.

Aus der Temperaturabhängigkeit des thixotropen Grenzwertes, die auch für die hier behandelten dispersen Teilchen durch die Arrheniussche Gleichung ausgedrückt ist, wurde geschlossen, daß die Erscheinung der Thixotropie nicht ohne Wärmetönung verläuft. Diese ist jedoch so gering, daß sie bisher praktisch noch nicht gemessen werden konnte.

Es wurde an verschiedenen Versuchsreihen das völlig unterschiedliche thixotrope Verhalten des Montmorillonits gegenüber anderen Mineralen wie Kaolinit, Glimmer, Feldspat usw. aufgezeigt. Versuche lassen erkennen, daß die innerkristalline Quellung des Montmorillonits und andere Faktoren, die durch sie bedingt oder begünstigt sind (wie z. B. eine besonders starke Adsorption usw.) Ursache dieses besonderen Verhaltens sind. Durch die innerkristalline Quellung werden Oberflächenverhältnisse geschaffen, die nicht ohne weiteres mit denen anderer thixotroper Minerale vergleichbar sind.

Die Abhängigkeit des Thixotropiegrades von der Korngröße wurde an Tixotonsuspensionen gezeigt, deren Teilchen schrittweise durch Ultraschall dispergiert worden sind.

Es wurde dargestellt, wie sich mit der Konzentration der Systeme die Energie ändert, welche notwendig ist, um die Verflüssigung thixotroper Gele einzuleiten.

Schrifttum.

1. H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 456 (1938).
2. L. Bergmann, Der Ultraschall (Berlin 1937).
3. O. Brandt, Freund und Hiedemann, Kolloid-Z. **77**, 103 (1936).
4. C. W. Correns und Schlünz, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **44**, 316 (1936).
5. W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).
6. W. v. Engelhardt, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1942**.
7. H. Freundlich und Bircumshaw, Kolloid-Z. **40**, 19 (1926).
8. H. Freundlich und Sachs, Kolloid-Z. **46**, 290 (1928).
9. H. Freundlich, Kapillarchemie 1 und 2 (Leipzig 1930 und 1932).
10. H. Freundlich, Thixotropy (Paris 1935).
11. H. Freundlich und Jones, J. physic. Chem. **40**, 1217 (1936).
12. H. Freundlich, Bogowski und Söllner, Z. physik. Chem., Abt. A **160**, 469 (1932).
13. St. B. Hendricks und Jefferson, Amer. Mineralogist **23**, 863 (1938).
14. U. Hofmann, Endell und Wilm, Z. Kristallogr. (A) **86**, 340 (1933).
15. U. Hofmann und Giese, Kolloid-Z. **87**, 21 (1939).

15a. A. Jakob, Hofmann, Loofmann und Maegdefrau, Beih. Angew. Chem. und Chem. Fabrik **1935**, Nr. 21.
16. E. Maegdefrau und Hofmann, Z. Kristallogr. (A) **98**, 299 (1937).
17. Wo. Ostwald und Haller, Kolloid-Beih. **24**, 354 (1929).
18. Wo. Ostwald und Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).
19. H. G. F. Winkler, Kolloid-Beih. **48**, 341 (1938).
20. H. G. F. Winkler, Z. Kristallogr. (A) **104** (1943) im Druck.
21. H. Zimmer, Diss. (1932), und Bohrtechn.-Ztg. **1936**, Nr. 6.

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Vereinigte Dachpappenfabriken A. G., Schkeuditz.

Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, IV.

Einfluß verschiedener bituminöser Dispersionsmittel.

Von H. Walther (Schkeuditz). (Eingegangen am 9. April 1943)

Die in der III. Mitteilung[1]) beschriebenen Viskositätsmessungen an Mineralpulver-Suspensionen wurden an Mischungen aus mineralogisch und strukturell verschiedenen Mineralpulvern, aber ein und demselben reinviskos fließenden Spezialbitumen durchgeführt, um die Beeinflussung des Fließverhaltens besonders deutlich und unbeeinflußt durch Viskositätsanomalien des Dispersionsmittels herausarbeiten zu können. Die Ergebnisse dieser Messungen können nicht ohne weiteres auf Suspensionen in anderen bituminösen Bindemitteln übertragen werden, da erwartet werden muß, daß deren abweichender kolloider Aufbau, besonders die nach Herkunft und thermischer Vorgeschichte schwankende Verteilung von kolloiddispersem Anteil und öligem Dispersionsmittel, nicht ohne Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften der damit hergestellten Mineralpulver-Suspensionen sein wird. Dieser Einfluß voneinander abweichender chemischer und physikalischer Eigenschaften verschiedener bituminöser Dispersionsmittel soll durch folgende Untersuchungen nachgewiesen werden.

Als mineralische Zusatzstoffe wurden für diese Arbeiten nur zwei, aber hinsichtlich Dispersitäts- und Difformationsgrad sehr verschiedene Mineralpulver verwendet, nämlich Kalkmehl und Mikroasbest. Sie wurden in verschiedenen Konzentrationen mit einem aus asphaltischem Rohöl stammenden Mexiko-Bitumen, einem durch Destillation aus Gasanstalts-Rohteer erhaltenen Steinkohlenteer-Weichpech und einem nach einem Spezialverfahren hergestellten Steinkohlenteer-Sonderpech vermischt. Die drei bituminösen Bindemittel hatten etwa denselben Erweichungspunkt von 40°. Ihre wichtigsten Kennzahlen und Eigenschaften sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

	Mex. Bitumen	Steinkohlenteer-Weichpech	Steinkohlenteer-Sonderpech
Erweichungspunkt, K. S.	39°	39,5°	41,5°
Brechpunkt	— 13°	+ 10,5°	— 12°
Sp. E. P./Br. P.	52°	29°	53,5°
Fallhöhe bei 0°	90 cm	25 cm	95 cm
Fließlänge 3 Stunden 55°	48 mm	106 mm	42 mm
Spezifisches Gewicht	1,032	1,242	1,229
Chloroformunlösliches	0,8 Proz.	12,0 Proz.	27,3 Proz.
Abs. Viskosität 25° $\tau = 25$ kg/cm²	$5{,}44 \cdot 10^8$ cP.	$1.29 \cdot 10^9$ cP.	$4{,}50 \cdot 10^8$ cP.

Mexiko-Bitumen und Steinkohlenteer-Sonderpech verhalten sich hinsichtlich der Höhe ihrer Erweichungs- und Brechpunkte, ihres Fließverhaltens und ihrer durch die Fallhöhe charakterisierten Plastizität praktisch gleich. Das normale Steinkohlenteerpech ist spröder und neigt stärker zum Fließen. Im Diagramm Fig. 1 sind die mit dem Höppler-Konsistometer ermittelten Fließkurven der drei Stoffe bei 25° aufgezeichnet. Das Steinkohlenteer-Weichpech fließt praktisch reinviskos; die geringe Abweichung seiner Fließkurve von der Geraden wird von Höppler[2]) auf Drucklyosorption zurück-

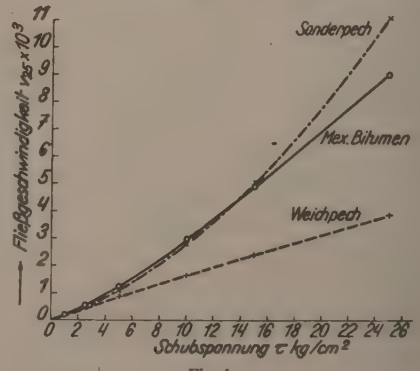

Sonderpech
Mex. Bitumen
Weichpech
Fließgeschwindigkeit v_D × 10³
Schubspannung τ kg/cm²
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

Fig. 1

[1]) H. Walther, Kolloid-Z. **104**, 38 (1943).
[2]) F. Höppler, Kolloid-Z. **97**, 61 (1941).

geführt. Mexiko-Bitumen fließt quasiviskos und Steinkohlenteer-Sonderpech zeigt die größte Strukturviskosität. Über die verschiedene kolloide Natur der drei Dispersionsmittel wurde an anderer Stelle[3]) ausführlicher berichtet.

Wegen der größeren Härte dieser drei Bindemittel und der daraus hergestellten Mischungen wurden die Viskositätsmessungen bei einer Temperatur von 25° und mit Schubspannungen von 25, 15, 10 und 5 kg/cm² durchgeführt. Die experimentell ermittelten relativen Viskositäten der Suspensionen und die nach der im III. Bericht angegebenen Formel $\log \eta_r = \frac{m c_g}{1 - n c_g}$ errechneten Werte sind in den Tabellen II und III zusammengestellt.

Tabelle II. Kalkmehlsuspensionen. Relative Viskosität bei Schubspannungen.

c_g	E. P.	25		15		10		5 kg/cm²	
		gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
				Mexiko-Bitumen					
0,3	43°	1,85	1 7	1,87	1,7	1,85	1,7	1,85	1,7
0,4	44,8°	2,60	2,4	2,60	2,4	2,60	2,4	2,60	2,5
0,5	48°	4,25	4,2	4,31	4,2	4,38	4,2	4,31	4,4
0,6	55,5°	12,0	12	12,0	12	12,0	12	14,0	14
				Steinkohlenteer-Weichpech					
0,3	42,5°	2,20	2,2	2,20	2,2	2,22	2,3	2,30	2,3
0,4	44,5°	3,57	3,5	3,70	3,6	3,70	3,7	4,00	3,8
0,5	47,5°	7,30	7,2	7,70	7,6	8,19	8,1	8,47	8,5
0,6	57,5°	22,7	14	27,0	27	29,4	30	35,7	35
				Steinkohlenteer-Sonderpech					
0,2	42,5°	1,84	2,1	1,89	1,9	1,89	2,0	1,91	2,0
0,3	45°	3,00	3,1	3,30	3,2	3,30	3,3	3,45	3,4
0,4	49,5°	6,37	6,5	6,67	6,9	7,25	7,3	7,81	7,7
0,5	58°	21,8	22	23,8	24	25,7	26	30,0	30

Tabelle III. Mikroasbest-Suspensionen. Relative Viskosität bei Schubspannungen.

c_g	E. P.	25		15		10		5 kg/cm²	
		gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
				Mexiko-Bitumen					
0,2	45°	1,71	1,8	1,71	1,8	1,75	1,8	1,77	1,8
0,3	48,5°	2,60	2,8	2,70	2,7	2,79	2,8	2,90	2,9
0,4	55,5°	5,15	4,9	5,50	5,2	5,92	5,5	6,54	6,2
0,45	71°	7,30	7,3	8,07	8,2	8,77	8,9	10,9	11
				Steinkohlenteer-Weichpech					
0,2	42,5°	2,00	2,0	1,98	1,9	2,00	2,0	2,10	2,1
0,3	47°	3,60	3,5	3,80	3,7	3,85	3,8	4,59	4,3
0,4	61,5°	9,52	9,5	11,9	12	13,9	14	20,8	21
0,45	90,5°	22,2	22	35,7	36	47,6	47	111	107
				Steinkohlenteer-Sonderpech					
0,1	44,5°	1,79	1,7	1,90	1,8	1,96	1,8	1,90	1,9
0,2	51,5°	3,91	3,9	4,10	4,4	4,59	4,5	5,00	5,3
0,25	59,5°	6,90	7,1	8,06	8,4	9,09	8,6	12,0	12
0,3	73°	16,1	16	20,0	20	20,8	21	41,7	41

In den Diagrammen Fig. 2—5 sind die Ergebnisse der Tabellen II und III graphisch dargestellt, und zwar in Fig. 2—4 die Logarithmen der absoluten Viskosität (Quasiviskosität) in Abhängigkeit von der Schubspannung und in Fig. 5 die Logarithmen der relativen Viskosität als Funktion der Mineralpulver-Konzentration, und zwar bei einer Schubspannung von 25 kg/cm².

Aus den Diagrammen ist abzulesen:

Die absolute Viskosität des Mexiko-Bitumens ist schubspannungsabhängig, und seine Strukturviskosität wird durch den Zusatz des

[3]) H. Walther, Kolloid-Z. 99, 98 (1942).

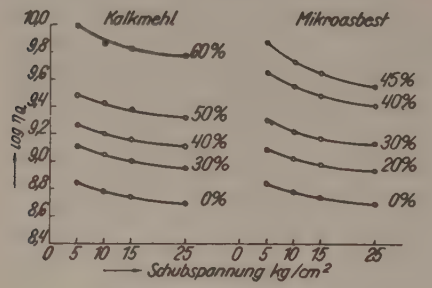


Fig. 2. Mexiko-Bitumen.

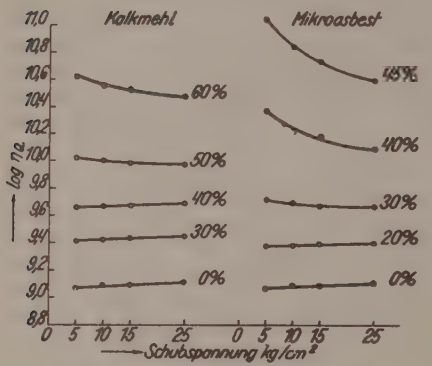


Fig. 3. Normales Steinkohlenteerpech.

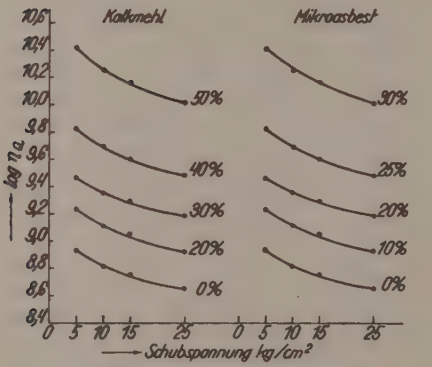


Fig. 4. Steinkohlenteer-Sonderpech.

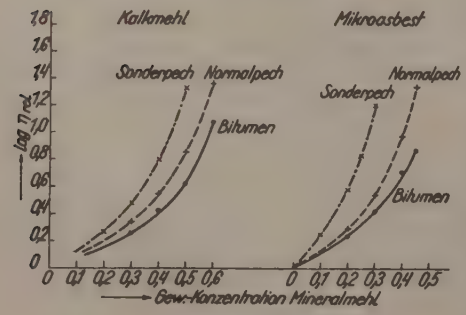


Fig. 5

korpuskularen Kalkmehls kaum verändert; nur bei 60 Proz. Zusatz und kleinen Schubspannungen erfolgt ein stärkerer Anstieg der Viskosität. Auch bei den Mikroasbest-Suspensionen in Mexiko-Bitumen ist eine Verstärkung der Strukturviskosität nur bei Konzentrationen über 40 Proz. eingetreten. Das fast reinviskos fließende Steinkohlenteer-Weichpech nimmt durch größere Zusätze von Kalkmehl Strukturviskosität an. Die Viskosität seiner Mikroasbest-Suspensionen ist noch stärker schubspannungsabhängig. Das Steinkohlenteer-Sonderpech ist auch ohne Mineralpulverzusatz stärker strukturviskos als die beiden anderen bituminösen Stoffe. Der Kalkmehlzusatz bringt kaum eine Änderung hervor, während Mikroasbest auch hier die Strukturviskosität verstärkt.

Es gilt also für alle drei bituminösen Bindemittel, daß der Zusatz eines korpuskularen Mineralmehls den Viskositätscharakter des Dispersionsmittels nur unwesentlich ändert. Der Zusatz eines fibrillaren Mineralpulvers bewirkt aber in allen Fällen stärkere Strukturviskosität; damit werden die entsprechenden Feststellungen des III. Berichtes bestätigt.

Die rein größenmäßige Änderung der Viskosität durch den Mineralpulverzusatz zeigt sich deutlich in Fig. 5. Sowohl bei Zusatz von Kalkmehl als von Mikroasbest ist die Viskositätserhöhung am geringsten bei Mexiko-Bitumen und am größten bei Steinkohlenteer-Sonderpech. Bituminöse Dispersionsmittel, die also selbst Suspensionen unlöslicher organischer Stoffe darstellen bzw. einen hohen Anteil kolloiddisperser Stoffe enthalten, sprechen demnach leichter und stärker auf die viskositätserhöhende Wirkung der Mineralmehle an. Es lassen sich also keine nur aus den Eigenschaften der Mineralpulver, also z. B. ihrer spezifischen Oberfläche, abgeleiteten Regeln für die „Zähigung" angeben, sondern diese ist durch das kolloide Gefüge des Dispersionsmittels mitbedingt.

In den Diagrammen Fig. 6 und 7 sind, wie bereits im III. Bericht zum Nachweis der plastifizierenden Wirkung der Mineralpulver die bei der Meßtemperatur von 25° ermittelten Viskositätswerte in Abhängigkeit vom Erweichungspunkt der Mischungen aufgezeichnet. Wie erwähnt, ist diese Abhängigkeit bei den reinen Bindemitteln praktisch linear. Vor allem bei Mikroasbest wurde dagegen festgestellt, daß seine Suspensionen in Bitumen auch bei niedrigen Temperaturen wesentlich weicher und plastischer sind, als aus der Höhe ihrer Erweichungspunkte geschlossen werden könnte, während bei Kalkmehlzusätzen die Viskosität dem E.P.-Verlauf wie bei reinem Bitumen proportional ist. Die entsprechende Darstellung der jetzigen Ergeb-

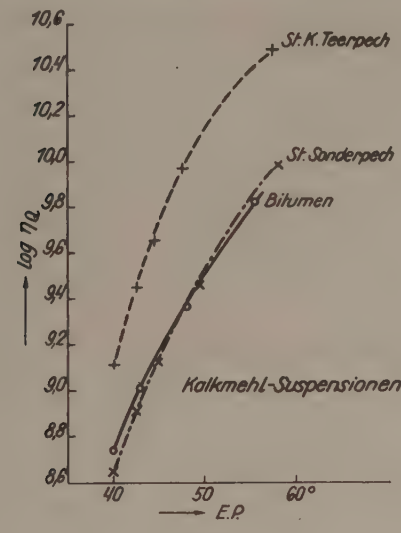


Fig. 6

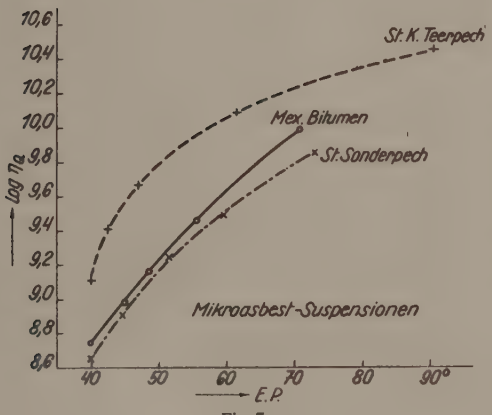


Fig. 7

nisse in Fig. 6 und 7 ist weniger eindeutig. Wohl ist bei den Kalkmehl-Suspensionen in Mexiko-Bitumen diese Beziehung noch einigermaßen linear. Der plastische Effekt ist aber bei dem normalen Steinkohlenteer-Weichpech bereits etwas höher als bei dem Sonderpech. Noch auffälliger ist dies der Fall bei den Mikroasbest-Suspensionen. Bei Mexiko-Bitumen als Dispersionsmittel entsteht eine schwach gekrümmte Kurve, die also ebenfalls anzeigt, daß die Viskosität seiner Suspensionen etwas langsamer ansteigt als die zugehörigen Erweichungspunkte. Das Steinkohlenteer-Sonderpech verhält sich ganz ähnlich, dagegen ist der Plastifizierungseffekt bei den Mikroasbest-Suspensionen in dem normalen Steinkohlenteer-Weichpech besonders stark ausgeprägt. Während die bei 25° gemessene absolute Viskosität bei einer Steigerung des Erweichungspunktes von 40 auf 65° um 112 Proz. steigt, nimmt sie bei der weiteren E.P.-Steigerung von 25° auf 90° nur um 19 Proz. zu. Trotz sehr hoch liegender Erweichungspunkte weisen also die Suspensionen von Mikroasbest in normalem Steinkohlenteer-Weichpech auch bei niedrigen Temperaturen einen relativ hohen Weichheitsgrad auf. Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß die Ausnützung fibrillarer Mineralpulver im Sinne einer Plastifizierung der Mischungen bei normalen Steinkohlenteerpechen eine weit höhere ist als in Bitumen und Steinkohlenteer-Sonderpechen, während letztere infolge höheren Gehaltes an suspendierten und kolloiddispersen Pechanteilen am stärksten auf die reine Zähigungswirkung der Mineralpulver ansprechen.

Die Beeinflussung der relativen Viskosität der Mineralpulver-Suspensionen in verschiedenen bituminösen Bindemitteln wird noch klarer, wenn man sie mit Hilfe der im III. Bericht abgeleiteten Viskositätsformeln darstellt. Berechnet man aus der Näherungsformel für die relative Fluidität $F_r = 1 - a c_g$ die Konstante a, die den Betrag der „Zähigung" $[\eta] = \left[\frac{d\eta_r}{dc_g}\right]_{c_g \to 0}$ angibt und aus der zweikonstantigen Viskositätsformel $\log \eta_r = \frac{m c_g}{1 - n c_g}$ den entsprechenden Ausdruck $M \cdot m$, so ergeben sich die Werte der Tabelle IV, berechnet für die beiden Schubspannungen 25 und 10 kg/cm². Die im III. Bericht über das hellfarbige Bitumen mitgeteilten Werte für a und $M \cdot m$ sind für eine Schubspannung 10 kg/cm² mit eingetragen.

Tabelle IV. Zähigung.

Mineralpulver	Dispersionsmittel	a		$M \cdot m$	
		25	10	25	10 kg/cm²
Kalkmehl	Mexiko-Bitumen	1,54	1,54	1,13	1,13
	hellfarbiges Bitumen	—	1,54	—	1,32
	Steinkohlenteer-Weichpech	1,80	1,84	1,70	1,77
	Steinkohlenteer-Sonderpech	2,27	2,33	2,55	2,62
Mikroasbest . . .	Mexiko-Bitumen	2,06	2,15	2,06	2,16
	hellfarbiges Bitumen	—	2,12	—	2,11
	Steinkohlenteer-Weichpech	2,50	2,53	2,50	2,30
	Steinkohlenteer-Sonderpech	4,44	4,88	4,44	4,92

Die nach beiden Formeln errechneten Werte für die „Zähigung" stimmen aus den früher erörterten Gründen nicht völlig überein, gehen aber durchaus parallel und zeigen, daß die viskositätserhöhende Wirkung eines Mineralpulvers sich am stärksten bei dem Steinkohlenteer-Sonderpech auswirkt und über normales Steinkohlenteerpech zu den beiden Bitumensorten stark abfällt. Die „Zähigung" wird also durch die Art des Dispersionsmittels in hohem Maße mit bedingt.

Mit Hilfe der nun auch mit verschiedenen bituminösen Dispersionsmitteln erhaltenen Viskositätswerte soll der Versuch gemacht werden, die den Verlauf der relativen Viskosität bestimmenden Konstanten m und n der Formel $\log \eta_r = \frac{mc_g}{1-nc_g}$ in Beziehung zu den Eigenschaften der Mineralpulver bzw. der bituminösen Bindemittel zu setzen. In den Tabellen V und VI sind die Werte für m und n zusammengestellt und dazu die entsprechenden Werte für das in der III. Mitteilung behandelte hellfarbige Bitumen.

Tabelle V. Werte für m.

Mineralpulver	Dispersionsmittel	25	15	10	5 kg/cm²
Kalkmehl	Mexiko-Bitumen	0,49	0,49	0,49	0,50
	hellfarbiges Bitumen	—	—	0,57	0,57
	Steinkohlenteer-Weichpech	0,74	0,75	0,77	0,78
	Steinkohlenteer-Sonderpech	1,11	1,14	1,14	0,98
Mikroasbest . . .	Mexiko Bitumen	0,98	0,94	0,94	0,93
	hellfarbiges Bitumen	—	—	0,92	0,85
	Steinkohlenteer-Weichpech	1,04	1,02	1,00	1,03
	Steinkohlenteer-Sonderpech	1,98	2,01	2,14	2,16

Tabelle VI. Werte für n.

Mineralpulver	Dispersionsmittel	25	15	10	5 kg/cm²
Kalkmehl	Mexiko-Bitumen	1,20	1,20	1,20	1,20
	hellfarbiges Bitumen	—	—	1,12	1,13
	Steinkohlenteer-Weichpech	1,12	1,14	1,15	1,16
	Steinkohlenteer-Sonderpech	1,25	1,22	1,22	1,25
Mikroasbest . . .	Mexiko-Bitumen	1,10	1,19	1,23	1,32
	hellfarbiges Bitumen	—	—	1,19	1,41
	Steinkohlenteer-Weichpech	1,45	1,61	1,64	1,72
	Steinkohlenteer-Sonderpech	1,69	1,77	1,79	2,00

Daraus geht hervor:

Die Konstante m schwankt bei Kalkmehl-Suspensionen zwischen 0,49 und 1,14. Sie ist bei Bitumen am niedrigsten und bei Steinkohlenteer-Sonderpech am höchsten. Innerhalb des Schubspannungsbereichs von 25—5 kg/cm² ändert sie sich nur wenig. Bei Mikroasbest-Suspensionen ändert sich m zwischen 0,85 und 2,16. Sie steigt hier ebenfalls von Bitumen und normalen Steinkohlenteerpechen zum Sonderpech und wird auch hierbei nur in geringem Maße durch die Größe der deformierenden Kraft beeinflußt. Wie aus früheren Berechnungen hervorgeht, bestimmt die Konstante m mit dem Ausdruck $M \cdot m$ die „Zähigung", während die Konstante n darin nicht vorkommt. Da auch m der spezifischen Oberfläche der Mineralpulver direkt proportional ist, ist sie offenbar der Faktor der Viskositätsformel, der den Einfluß der Kornfeinheit und damit der spezifischen Oberfläche ausdrückt. Sein verschiedener Wert bei verschiedenen Dispersionsmitteln weist aber darauf hin, daß für die viskositätserhöhende Wirkung der Mineralpulver nicht nur die Größe der inneren Reibung, bestimmt durch die spezifische Oberfläche, maßgebend ist, sondern auch die bei den verschiedenen bituminösen Stoffen verschieden großen Grenzflächenkräfte. Die Haftung zwischen den Pulverpartikeln und dem Dispersionsmittel ist also für das Steinkohlenteer-Sonderpech am höchsten und fällt über einen mittleren Wert bei normalem Steinkohlenteer-Weichpech zum Bitumen ab. Dieses Ergebnis der Viskostitätsmessungen an Mineralpulver-Suspensionen in bituminösen Stoffen steht im Einklang mit den Erfahrungen der Praxis und wurde auch durch direkte Haftfestigkeitsmessungen bestätigt[4, 5, 6]).

Die Konstante n verändert sich bei Kalkmehl-Suspensionen nur zwischen 1,12 und 1,25, bleibt also hier praktisch gleich. Sie schwankt aber bei Mikroasbest-Suspensionen zwischen 1,10 und 2,00. Innerhalb des Schubspannungs-

[4]) H. Walther, Kolloid-Z. **99**, 98 (1942).
[5]) W. Riedel, Vedag-Buch **1937**, 77.
[6]) H. Walther, Korros. u. Metallschutz **1942**, 195

bereichs von 25—5 kg/cm² bleibt sie bei dem korpuskularen Kalkmehl unabhängig von der Art des Dispersionsmittels praktisch konstant, nimmt aber bei den Mikroasbest-Suspensionen mit abnehmender Schubspannung deutlich zu. Da sie in dem Ausdruck für die „Zähigung" $M \cdot m$ nicht vorkommt, hängt sie offenbar nicht mit der Kornfeinheit und der spezifischen Oberfläche der Mineralpulver zusammen. Ihre Schubspannungsabhängigkeit bei dem fibrillaren Mikroasbest und ihrer Konstanz bei dem korpuskularen Kalkmehl weisen aber darauf hin, daß die Größe der Konstanten n offenbar durch die Kornform des Mineralpulvers wesentlich bestimmt wird, daß n also um so größer wird, je stärker das betreffende Mineralpulver vom korpuskularen Habitus abweicht. Im extremen Falle kugel- oder würfelförmiger Korngestalt könnte danach $n = 1$ gesetzt werden, die relative Viskosität wäre dann nach der vereinfachten Formel $\log \eta_r = \frac{mc_g}{1-c_g}$ nur von der spezifischen Oberfläche und der Konzentration des Mineralpulvers abhängig.

Die Änderung von n bei abnehmender Schubspannung von 25 auf 5 kg/cm² ist bei allen untersuchten Dispersionsmitteln und demselben fibrillaren Zusatzstoff Mikroasbest dieselbe. Der verschiedene absolute Wert von n ist formal durch den verschieden hohen Wert von m bedingt.

Die zweikonstantige Viskositätsformel $\log \eta_r = \frac{mc_g}{1-nc_g}$ liefert also mit m bzw. $M \cdot m$ einen Ausdruck für die Viskositätserhöhung durch den kombinierten Einfluß von spezifischer Oberfläche und Grenzflächenkraft und in der Konstanten n und ihrer Schubspannungsabhängigkeit einen Ausdruck für die Anisometrie der Teilchenform.

Betrachtet man nach vorstehenden Erörterungen die Werte für m und n, wie sie für dasselbe bituminöse Dispersionsmittel aber sehr verschiedenartige Mineralpulver im III. Bericht errechnet wurden, so ergibt sich: Die Konstante m ist auch dort bei allen untersuchten Mineralpulvern praktisch unabhängig von der Schubspannung. Sie ist der spezifischen Oberfläche der Pulver direkt proportional. Die Konstante n bleibt bei den einigermaßen isodimensionalen Mineralpulvern Basaltmehl, Quarzmehl und Kalkmehl auch bei Änderungen der Schubspannung um das Zehnfache praktisch gleich groß und nimmt mit steigendem Difformationsgrad der Partikeln zu, und zwar am stärksten bei dem am stärksten difformen fibrillaren Mikroasbest.

Die Konstante m hat sich damit als Zähigungsfaktor und die Konstante n als Strukturviskositätsfaktor erwiesen.

Zusammenfassung.

Die relative Viskosität von Mineralpulver-Suspensionen steigt mit wachsender Konzentration stärker an, je größer der Gehalt der bituminösen Dispersionsmittel an suspendierten oder kolloiddispersen Anteilen ist, wofür der Gehalt an chloroformunlöslichen Anteilen ein gewisses Maß darstellt.

Die in Pulversuspensionen auftretende Strukturviskosität ist in Mischungen aus normalen Steinkohlenteerpechen und Mikroasbest am größten. In der Viskositäts-Konzentrationsformel $\log \eta_r = \frac{mc_g}{1-nc_g}$ bestimmt die Konstante m das Maß der „Zähigung" und die Konstante n die Höhe der zu erwartenden Strukturviskosität.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.

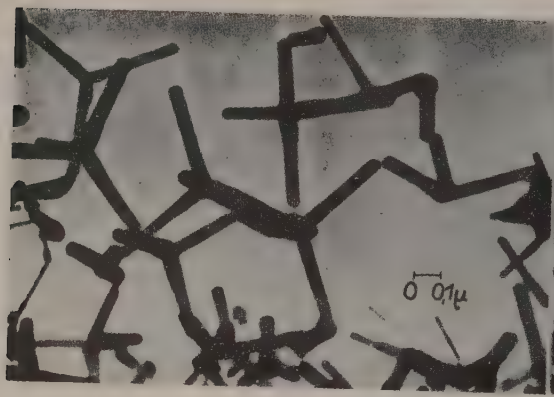
Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und über ihre Veränderung mit der optischen Einstellung.

Von E. Ruska (Berlin).

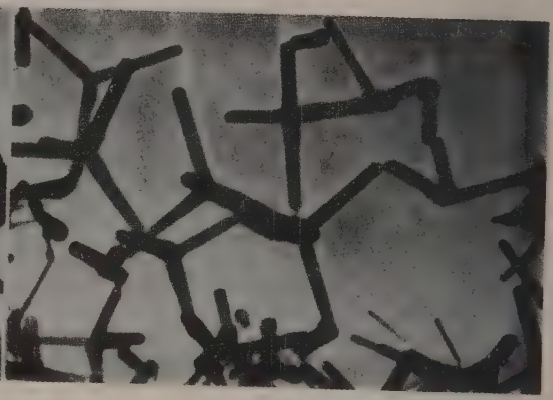
(Eingegangen am 9. Mai 1943)

Bei der Betrachtung von Präparaten, die aus getrennten Einzelteilchen bestehen, beobachtet man im Übermikroskop bei genügend hohen Vergrößerungen (z. B. >30000:1) schon auf dem Leuchtschirm mit bloßem Auge deutlich Säume längs der Partikelgrenzen. Zur Erklärung dieser Säume wurden bei den ersten Beobachtungen von Hillier (1) der chromatische, von v. Borries und dem Verfasser (2) der sphärische Fehler des Objektivs herangezogen. Später hat Hillier (3) das Auftreten Fresnelscher Beugung hinter dem Objekt als wahrscheinlicheren Entstehungsgrund für ähnliche Säume bei übermikroskopischen Aufnahmen angegeben. Boersch hat gleichzeitig die Existenz der Fresnelschen Kantenbeugung für Elektronenstrahlen am Schatten einer Halbebene experimentell gezeigt (4) und darauf hingewiesen, daß die Beugungsmaxima bzw. -minima wegen der Größe ihres Abstands auch bei unscharf eingestellten übermikroskopischen Bildern in Erscheinung treten müssen, wenn das Auflösungsvermögen des Mikroskops genügend hoch ist und die Verwaschung durch die Bestrahlungsapertur genügend hintangehalten wird (5).

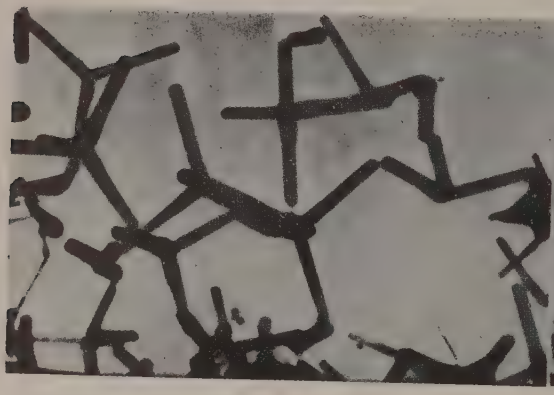
Es wurde vom Verfasser (6) auf dem Leucht-



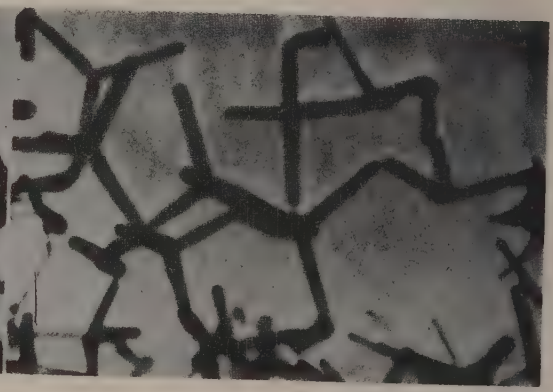
a) J = 2,615 6910/42



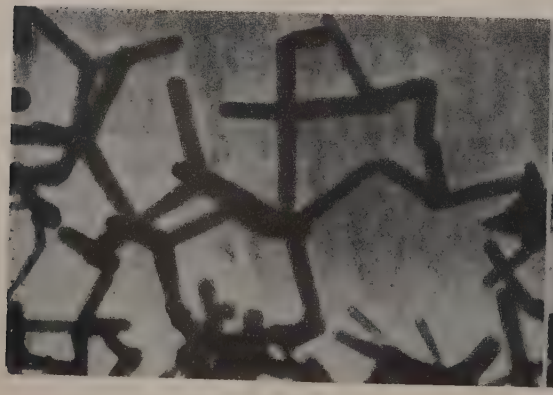
b) J = 2,620 6911/42



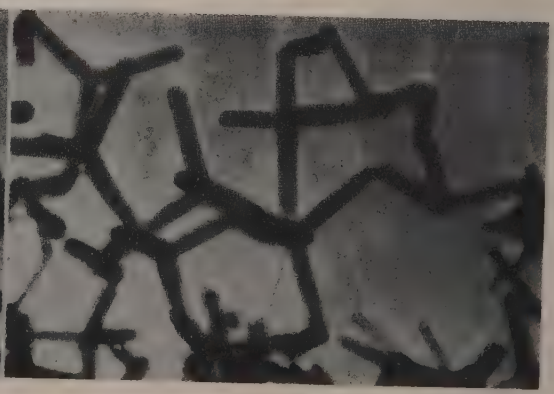
c) J = 2,625 6912/42



d) J = 2,630 6913/42

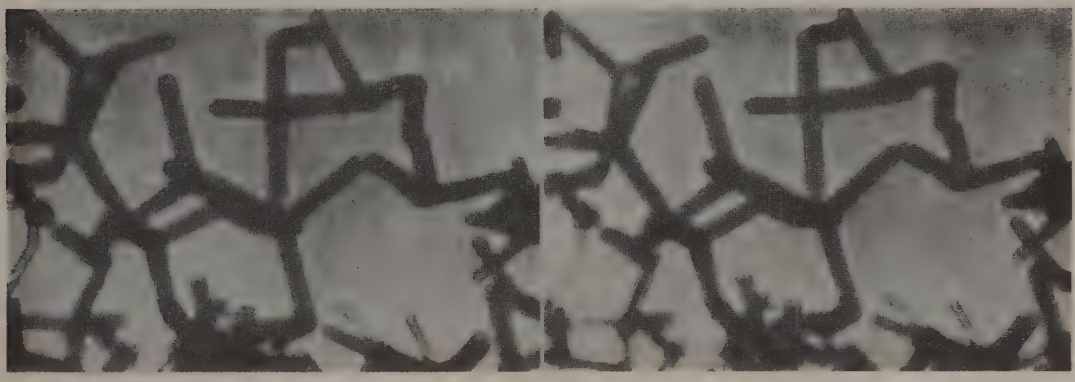


e) J = 2,635 6914/42

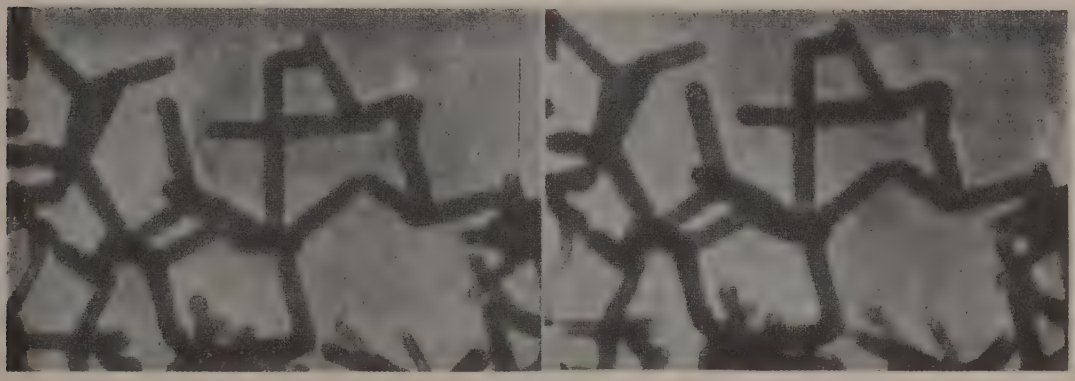


f) J = 2,640 6915/42

Fig. 1 A



g) J = 2,650 6916/42 h) J = 2.660 6917/42



i) J = 2,670 6918/42 k) J = 2,680 6919/42

Fig. 1B

Fig. 1A und 1B: Zinkoxydnadeln aus Lichtbogenrauch. Aufgenommen mit 78 kV-Elektronen bei verschiedener Tiefeneinstellung; el. opt. 36000:1; Wiedergabe 40000:1.

schirm beobachtet, daß die feinere Struktur der Säume mit der eingestellten Objektebene variiert und daß die Säume bei sehr kleiner Bestrahlungsapertur ein anderes Aussehen haben als bei größerer Apertur. Nach diesen Beobachtungen erscheinen die Säume besonders ausgeprägt dann, wenn man den Objektivstrom gegenüber dem Scharfstellungswert um einen sehr geringen Wert erhöht. Da bei einer Erhöhung des Objektivspulenstroms die dem Leuchtschirmbild zugehörige Objektebene sich in Richtung zum Objektiv bewegt, wobei sie durch das Objekt hindurchwandert (Scharfstellung), stellen die Säume also Abbildungen der Strahlenverteilung unmittelbar hinter dem Objekt dar. Als Objekte eignen sich z. B. kristalline Rauchpartikel einfacher geometrischer Form, die nicht auf den üblichen Trägerfilm aufgebracht sind, sondern frei in den Strahlengang ragen. Fig. 1 (A und B) zeigt aus einem elektrischen Lichtbogen stammende nadelförmige Zinkoxydkristalle, die mit 78 kV-Elektronen und verschiedenen, fein abgestuften optischen Einstellungen des magnetischen Objektivs in der Nähe der Scharfstellung elektronenoptisch im Maßstab 36000:1 aufgenommen wurden (7). Die aufgenommene Bildreihe enthält insbesondere bei kleineren Spulendurchflutungen jenseits der Scharfstellung mehr Bilder als in Fig. 1 wiedergegeben. Eine Wiedergabe dieser zusätzlichen Bilder unterblieb, weil die dort in ähnlicher Weise auftretenden Erscheinungen wesentlich weniger ausgeprägt sind. Die Bilder wurden auf 40000:1 nachvergrößert, damit das Druckraster die Wiedergabe der Feinheiten der Säume nicht zu sehr beeinträchtigt. Fig. 1 zeigt deutlich, wie mit steigendem Objektivstrom nach Erreichung der saumlosen Scharfeinstellung (Fig. 1a und 1b) die Säume in Erscheinung

treten (Fig. 1c und 1d). Man erkennt dann zunächst besonders deutlich einen die Einzelteilchen einfassenden hellen und einen weiteren dunklen Streifen (Fig. 1e und 1f), sowie innerhalb von genügend aufgehellten Kristallnadeln je nach der Breite der Nadeln eine kleinere oder größere Anzahl von Streifungen. Die letzteren sind jedoch so wenig kontrastreich, daß sie selbst auf der Originalkopie meist nur undeutlich zu erkennen sind, lediglich der erste hellere Streifen innerhalb der Teilchengrenze ist gewöhnlich besser zu erkennen. Bei geringer Erhöhung des Spulenstroms wird der Streifenabstand etwas größer, bei stärkerer Erhöhung verschwinden die feinen Streifen besonders innerhalb der Teilchen rasch. Die äußeren Partien der Nadeln werden halbschattenartig aufgehellt, während im Inneren ein immer kleiner werdender Kernschatten verbleibt, der mit steigendem Spulenstrom dünner wird, bis er völlig verschwindet (Fig. 1g bis 1k). Bei weiterer Stromerhöhung hellt sich die Mitte der Teilchen auf. Ähnliche, wenn auch nicht genau dieselben Verhältnisse zeigt Fig. 2, die unter sonst gleichen Umständen wie Fig. 1 kubische Magnesiumoxydkristalle wiedergibt, die ebenfalls aus dem Rauch eines Lichtbogens stammen.

Um aus der Änderung des Spulenstroms die Verschiebung der Einstellebene angeben zu können, wurde ein Objekt über eine größere Strecke axial gegen die Spule verschoben und für die gemessenen Objektabstände der für die Scharfeinstellung erforderliche Strom bestimmt. Für das zur Fig. 1 und 2 verwendete magnetische Objektiv, die angewandte Strahlspannung und den eingestellten Objektabstand betrug die Verschiebung s der zum Leuchtschirmbild gehörigen Dingebene mit der Spulendurchflutung $J \cdot n$ (J = Stromstärke, n = Windungszahl = 1800)

$$s = 0{,}44 \frac{\mu}{A}.$$

Ermitteln wir jeweils für dieselben Einzelteilchen aus Fig. 1 die Änderung der Objektivdurchflutung zwischen den scharf eingestellten saumlosen Aufnahmen und den Aufnahmen mit scharfen Säumen, so finden wir Änderungen der Ampèrewindungszahl von 20—50 A. Die Einstellebenen, bei denen man die unmittelbar nach der Scharfstellung auftretenden scharfen Säume beobachtet, liegen dementsprechend 10—25 μ hinter dem elektronendurchstrahlten Objekt, unabhängig davon, wie dick die beobachteten Nadeln sind. Dagegen verschwinden die Kernschatten der Nadeln bei um so größerer Verschiebung der Einstellebene gegenüber der Objektebene, je breiter die Nadeln sind.

Um die Variation der Säume mit der optischen Einstellung und der Bestrahlungsapertur zu übersehen, betrachten wir die Strahlenverteilung hinter dem von gleichschnellen Elektronen mit geringer Apertur bestrahlten Objekt. Bekanntlich finden sich hinter einem in den Strahlengang einer monochromatischen kleinen Lichtquelle gestellten Schirm von der Kante ausgehende Beugungsmaxima und -minima, die durch Interferenz der von der Lichtquelle kommenden Strahlen entstehen (Fresnel).

Die Lichtverteilung im Abstand l hinter einem streifenförmigen Schirm der Breite D ist so, daß im Schattengebiet ein System heller Streifen mit der Gitterkonstanten

$$\delta_l = \frac{l\lambda}{D}$$

entsteht, wobei in der Schattenmitte stets ein heller Streifen liegt. Außerhalb des Schattengebiets können die nach außen abnehmenden Abstände der hellen Streifen nur durch eine weniger übersichtliche Intensitätsfunktion mittels der Fresnelschen Integrale wiedergegeben werden, die für Schatten- und Nichtschattenraum in gleicher Weise gilt (8). Es ist

$$J = \frac{J_0}{2}[1 - C(u_1) - C(u_2)]^2 + [1 - S(u_1) - S(u_2)]^2,$$

wobei

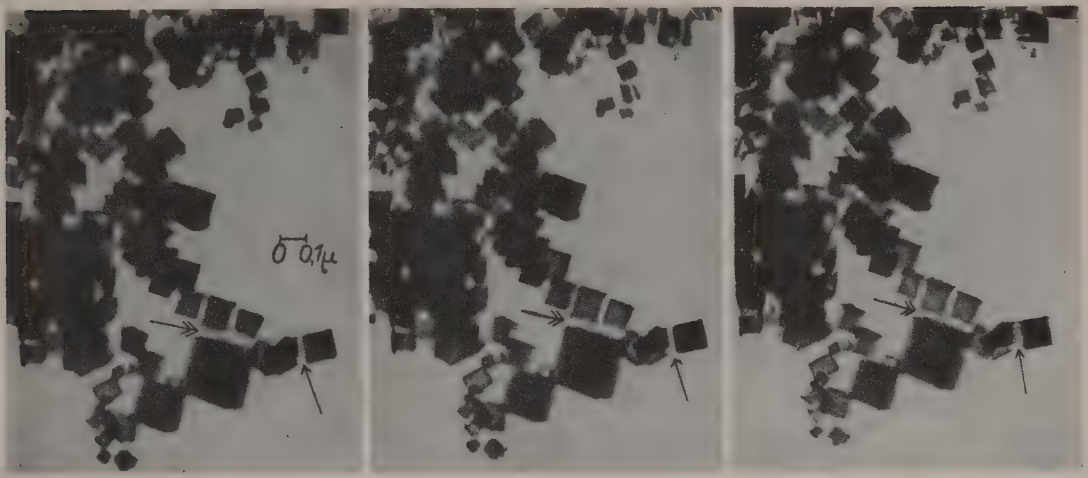
$$C(u) = \int_0^u \cos\frac{\pi}{2}u^2\,du \quad \text{und} \quad S(u) = \int_0^u \sin\frac{\pi}{2}u^2\,du.$$

und

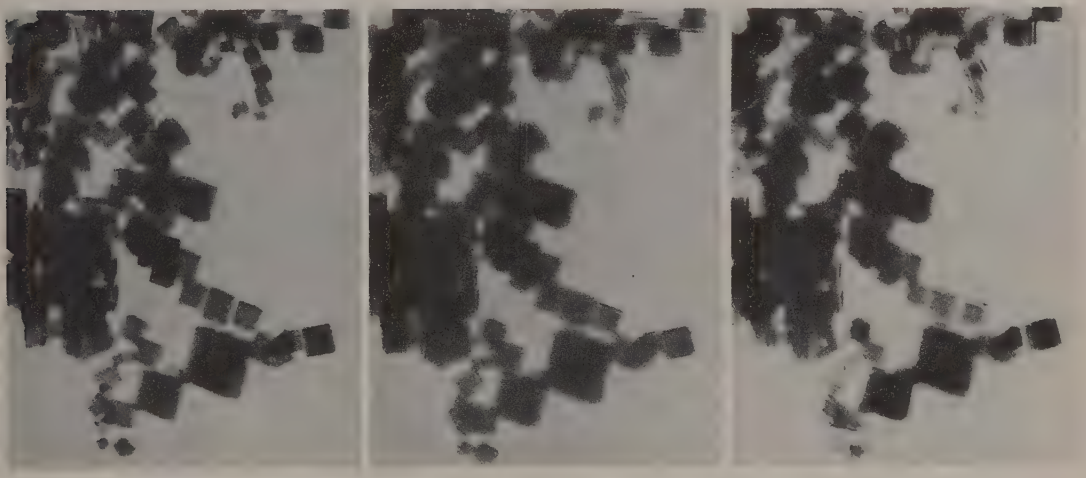
$$u_1 = \left(\frac{D}{2} + x\right)\sqrt{\frac{2}{l\lambda}};\; u_2 = \left(\frac{D}{2} - x\right)\sqrt{\frac{2}{l\lambda}}.$$

Hierbei ist J_0 die Beleuchtungsintensität in der Schirmebene, l der Abstand der betrachteten Intensitätsverteilung vom Schirm und x der Abstand von der Schattenmitte in der Beobachtungsebene ($x = \frac{D}{2}$ entspricht also der Schattenkante).

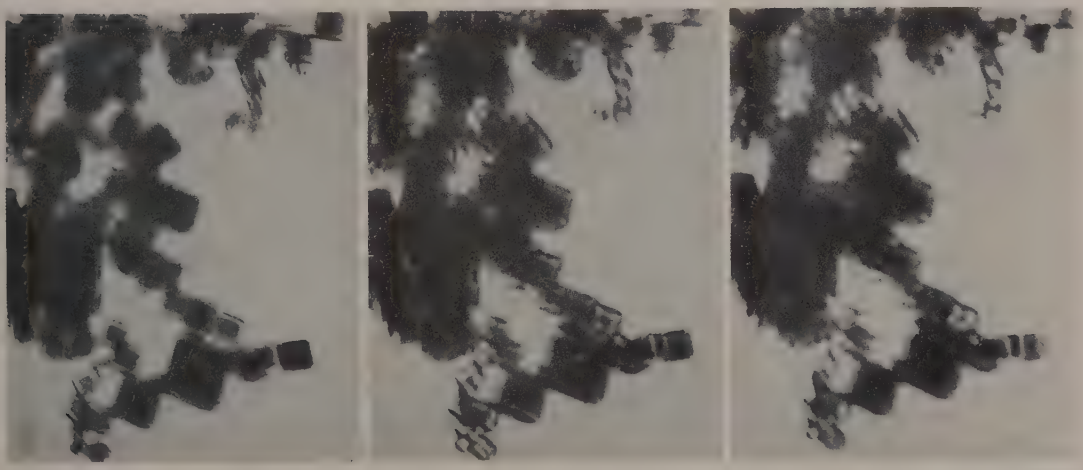
Die Intensitätsverteilung wurde für eine in Fig. 1 häufige Streifenbreite $D = 30$ mμ und für drei vom beugenden Objekt verschieden weit entfernte Beobachtungsebenen 10^{-2}, $4 \cdot 10^{-2}$ und $16 \cdot 10^{-2}$ mm in Fig. 3a für eine ebene Welle ($\lambda = 5 \cdot 10^{-9}$ mm entsprechend 56 kV) verschwindender Apertur berechnet. Sofern der besonders große Abstand der Teilchenkante vom ersten Minimum außerhalb des Schattens in der Einstellebene über dem Auflösungsvermögen des Mikroskops und im vergrößerten Bild über dem der photographischen Platte liegt, wird die Beugungsfigur sichtbar. Aus der Rechnung (Fig. 3a) ergibt sich dieser Abstand zu 6 bzw. 12 mμ bei 10 bzw. 40 μ Beobachtungsabstand und 56 kV sowie in genügender Übereinstimmung damit aus dem Experiment (Fig. 1e) zu etwa 7...8 mμ bei 20 μ Beobachtungsabstand und



a) J = 2,61 A 6878/42 b) J = 2,62 A 6879/42 c) J = 2,63 A 6880/42



d) J = 2,64 A 6881/42 e) J = 2,65 A 6882/42 f) J = 2,66 A 6883/42

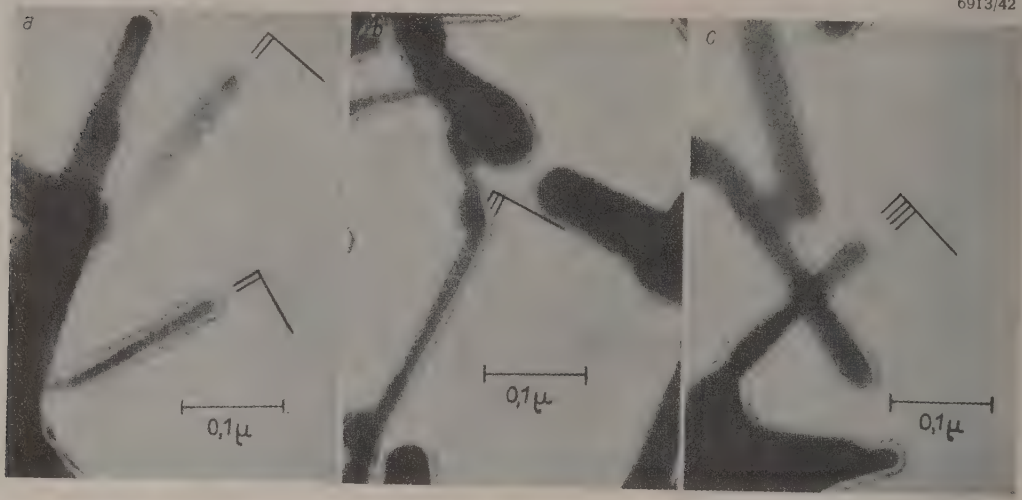


g) J = 2,67 A 6884/42 h) J = 2,69 A 6886/42 i) J = 2,70 A 6887/42

Fig. 2: Magnesiumoxydwürfel aus Lichtbogenrauch. Aufgenommen mit 78 kV-Elektronen bei verschiedener Tiefeneinstellung el. opt. 36000:1; Wiedergabe 40000:1.

Fig. 4

6913/42



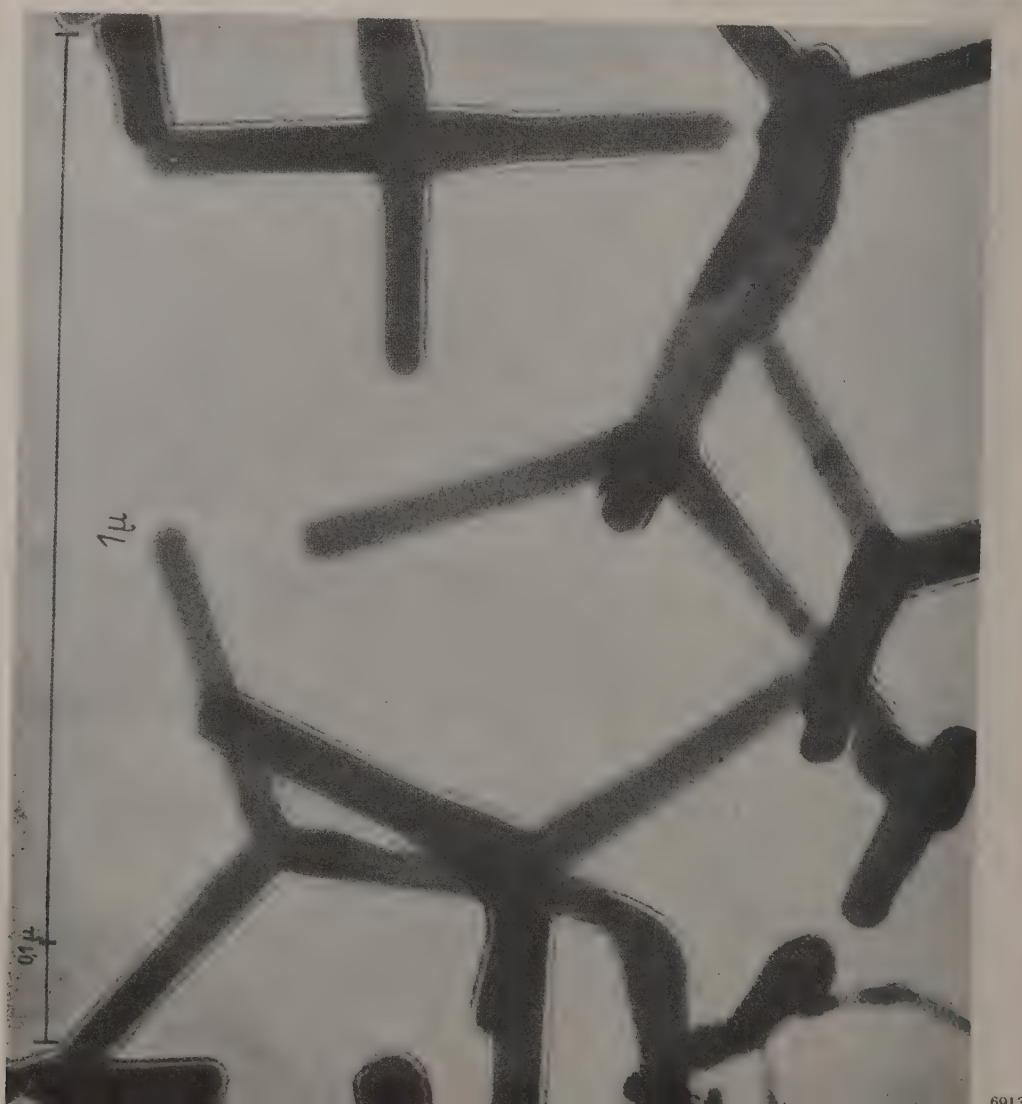
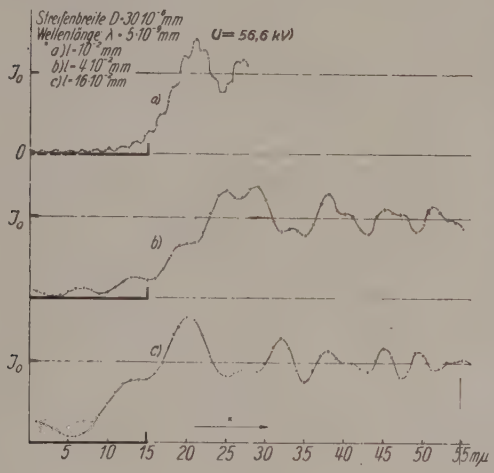


Fig. 5

6913/4

78 kV. Dieser Abstand kann durch das Mikroskopobjektiv noch gut aufgelöst werden. Durch die endliche Apertur werden allerdings die in Wirklichkeit vorhandenen Kontraste gegenüber Fig. 3a vermindert.



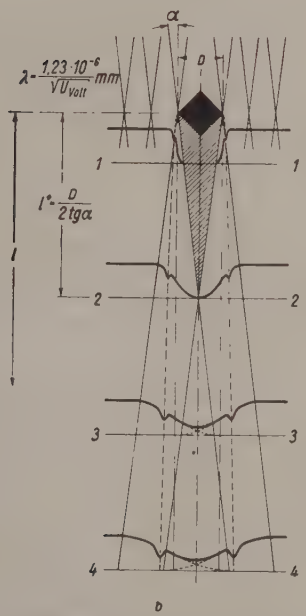


Fig. 3: Zur Verteilung der Strahlung hinter einem Objektteilchen. a) Fresnelsche Beugung unmittelbar hinter dem Objektteilchen. b) Verschleifung der Strahlungsverteilung durch die Bestrahlungsapertur in größerem Abstand hinter dem Objektteilchen.

Figuren-Unterschriften zu Tafel 1 B:

Fig. 4a—c: Einzelne Mehrfachnadeln aus dem Bildfeld von Fig. 1; nachvergrößert auf den Maßstab 150000:1. a) Doppelnadel, b) Dreifachnadel, c) Vierfachnadel.

Fig. 5. Beobachtung des genaueren Kantenverlaufs durch absichtliche Einstellung auf die Fresnel-Beugung. Ausschnitt aus Fig. 1 d; nachvergrößert auf den Maßstab 150000:1.

Im Schattengebiet ergibt sich der Streifenabstand mit den Daten von Fig. 1 zu:

$$\delta_i = \frac{l\,\lambda}{D} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}2 \cdot 10^{-9}}{30 \cdot 10^{-6}} = 2{,}8 \cdot 10^{-6}\,\text{mm}.$$

Eine Auflösung dieser Streifen müßte mindestens im Schatten dünnerer Streifen und bei größeren Entfernungen möglich sein. Sie wird hier jedoch erschwert durch die Kontrastverminderung infolge der relativ großen Bestrahlungsapertur. Diese beträgt etwa $3{,}5 \cdot 10^{-4}$, während die Maxima nur einen Winkelabstand von $1{,}4 \cdot 10^{-4}$, auf die beugende Kante bezogen, aufweisen. Erst eine erhebliche Verringerung der Bestrahlungsapertur auf wesentlich unter 10^{-4} würde eine Auflösung des nunmehr kontrastreicheren Streifensystems im Schatten ermöglichen.

Während die endliche Bestrahlungsapertur α_K die Ausbildung der Fresnelschen Streifensysteme erschwert, bewirkt sie selbst eine anderartige Streifenbildung innerhalb der Nadeln. In Fig. 3b ist die hierdurch bedingte Helligkeitsverteilung für verschiedene Abstände hinter dem Objekt gezeichnet. Durch die Apertur hellt sich der Schattenraum von außen her auf, der verbleibende Kernschatten verringert seine Breite $h = D - 2\,l\,\alpha_k$ mit Verschiebung l (nach beiden Seiten) der Einstellebene gegenüber dem Objekt. Hierbei rückt also unabgebeugte Intensität von der Schattengrenze in den Schattenraum vor. Die Grundhelligkeit zu beiden Seiten des Streifens nimmt über die Breite der von beiden Teilchenbegrenzungen ausgehenden Bestrahlungsapertur bis auf die Helligkeit ab, die durch die wenigen das Objekt ohne weitwinklige Zerstreuung durchsetzenden Elektronen sowie die Intensität der von der Kante ausgehenden Beugung erzeugt wird. Die Breite dieses Helligkeitsabfalls nimmt mit wachsendem Abstand l der Einstellebene vom Objekt zu. Der verbleibende Kernschatten behält die äußere Kantenform bei, lediglich vermindert um die Breite des Apertursaums. Von der Entfernung $l^* = \frac{D}{2\,\alpha_k}$ verschwindet der Kernschatten durch die Überlappung der beiden Aperturen, so daß sich von da an mit weiter steigendem Objektabstand die Mitte des Teilchens immer mehr aufhellt, bis dort praktisch wieder die Grundhelligkeit erreicht ist. Durch diese Aufhellung verschwinden immer mehr die Kontraste, die in den scharf eingestellten Bildern innerhalb der Teilchen vorhanden sind. Für dünnere Nadeln tritt die Mittenaufhellung also schon bei geringerer Verschiebung der Einstellebene auf als bei dickeren Teilchen. Man kann die vorhandene Bestrahlungsapertur gemäß $\alpha_k = \frac{D}{2\,l^*}$ aus Fig. 1 zu $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ abschätzen

Bei den in Fig. 2 wiedergegebenen Magnesiumoxyd-Würfeln äußert sich das Kernschattenstadium in einer Teilung des Würfels durch die beiden unter 90° verlaufenden Kernschatten in vier helle Felder.

Der Einfluß der Apertur führt je nach der Dicke der Nadel und Größe des Beobachtungsabstands zu verschiedenen Formen scheinbar mehrfacher Nadeln. Fig. 4a bis 4c zeigt solche Doppel-, Dreifach- und Vierfachnadeln. Bei der dünnsten Nadel Fig. 4a ist der Kernschatten schon verschwunden. Bei dieser nur 10 mμ dicken Nadel ist auch der Abstand der inneren Fresnel-Streifen im Nadelschatten schon ~9 mμ (heller Streifen in der Mitte), so daß sich beide Helligkeitsverteilungen ähnlich sind. Bei der dickeren Nadel 4b ist noch ein dünner Kernschatten in der Nadelmitte erkennbar. Schließlich weist bei der dicksten Nadel 4c der Kernschatten erst $^1/_3$ der Nadelbreite auf, so daß innerhalb der Nadelbreite im ganzen vier Helligkeitsübergänge zu erkennen sind. Bei Nadeln, deren Erstreckung eine stärkere Komponente in Richtung der Mikroskopachse aufweist, sind auch Übergänge, z. B. von einer Doppel- zu einer Dreifachnadel, zu beobachten.

Auch bei scharfer optischer Einstellung bleibt noch ein einziger in der hellen Umgebung außerhalb der Objektkante liegender überheller Saum, der bei Verschiebung der Einstellebene vom Objekt weg nach der dem Objektiv abgewandten Seite noch breiter wird (Fig. 1c bis 1a). Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fresnelschen Beugungssäumen, die bei größerer als der zur Scharfstellung erforderlichen Durchflutung deutlicher in Erscheinung treten, ist dieser schon früh beobachtete und diskutierte Saum also gerade bei kleinerer Durchflutung leichter wahrzunehmen. Bei der Kreuzung stabförmiger Teilchen verlaufen sowohl dieser überhelle Saum als auch die Beugungsstreifen durch das kreuzende Stäbchen hindurch, was besonders an dem auf jeder Seite der wahren Teilchenbegrenzung verlaufenden ersten Maximum und an dem daran anschließenden ersten Minimum um so besser zu beobachten ist, je aufgehellter das kreuzende Teilchen ist. In Nadeln, die so dick sind, daß die Elektronen der Beugungsmaxima von kreuzenden Nadeln nicht ohne wesentliche Zerstreuung durchdringen können (dicke Nadel hinter kreuzendem Teilchen) bzw. daß die Bestrahlung abgehalten wird (dicke Nadel vor kreuzendem Teilchen), sind keine kreuzenden Aufhellungen zu beobachten.

Den wahren Ort der Teilchenkante findet man bei Aufnahmen mit zu geringer Durchflutung an der Übergangsstelle vom überhellen Saum zum dunkeln Teilchen, bei Aufnahmen mit zu großer Durchflutung an der Übergangsstelle vom ersten äußeren Maximum zum Schattengebiet des Teilchens. Bei der Ausmessung von Teilchen darf man das erste äußere Minimum nicht für die wahre Teilchenbegrenzung halten, da man sonst dem Teilchen eine zu große Breite zuerkennt.

Während ausgeprägte Fresnelsche Streifensysteme, wie sie Boersch durch Bestrahlung der Kante einer Halbebene mit kleiner Apertur erhielt, leicht erkennbar sind, lassen sich verkümmerte Erscheinungen nach Art der Fig. 1 und 2, wie sie beim praktischen Mikroskopieren mit größeren Aperturen sehr häufig auftreten, nicht ohne weiteres vom Objektinhalt trennen. Eine Durchsicht der in der übermikroskopischen Literatur wiedergegebenen Bilder und der dabei gebrachten Bilddeutungen zeigt dann auch, daß solche und ähnliche Bildeigentümlichkeiten häufiger als Objektstrukturen verschiedener Art angesehen werden. Auf einige besonders typische Beispiele soll im Interesse der kritischen Deutung übermikroskopischer Bilder näher eingegangen werden.

Molekülketten.

Bei der Wiedergabe eines Bildes von Magnesiumrauchkriställchen (9, 10) bemerkt v. Ardenne (9): „Durch diese Photographie gelang die Entdeckung, daß zwischen den Ecken der Magnesiumoxydkristalle feine nur etwa 2 mμ starke Molekülketten überraschend hoher Festigkeit verlaufen.“ Ein Vergleich dieser Aufnahme mit Fig. 2b bis 2d zeigt, daß kleine Kristalle, die die Verbindung zwischen größeren herstellen, bei unscharfer optischer Einstellung nur durch ihre Kanten wiedergegeben werden, die dann als Fäden die großen Kristalle miteinander zu verbinden scheinen. In dem hier zu betrachtenden Bild (9, 10) ragte aber der kleine Würfel über die Ecke des einen großen Würfels hinaus, so daß der vermeintliche Faden rechtwinklig geknickt ist; ferner ist auch die zweite zur ersten parallele Würfelkante zu erkennen. Dieses Bild scheint uns daher für die vermuteten Molekülketten nicht beweisend zu sein, ebensowenig wie es etwa unsere Fig. 2a und 2b wären, auf denen entsprechende parallele Verbindungslinien an den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen verlaufen, die nach Fig. 2c jedoch einwandfrei zu vollständigen Würfeln gehören. An einer anderen, mit Doppelpfeilen gekennzeichneten Stelle scheint der Würfel, der in den Fig. 2a und 2b zwei parallele fadenförmige Verbindungen vortäuscht, abgesprungen zu sein. Es wäre sicherlich von Interesse, durch zahlreichere ebenfalls mit verschiedenen Objektivdurchflutungen hergestellte Aufnahmereihen nachzuweisen, ob solche sehr dünnen fadenartigen Verbindungen in Wirklichkeit bestehen.

Reaktionsschichten.

Aus zwei anderen Aufnahmen von Magnesiumoxydkristallen (11, 12, 13) schließen v. Ardenne und Beischer, „daß mit diesen Bildern damals zum erstenmal die Morphologie einer heterogenen chemischen Reaktion in diesen Größenbereichen sichtbar geworden ist" (12, 13). Die Teilchen wurden hierbei vor und nach der Einwirkung von Wasserdampf und CO_2 aufgenommen und die beobachteten Säume als oberflächliche Reaktionsschicht aus basischem Karbonat gedeutet. Es wird dabei ausgeführt (11): „Die Reaktionsschicht hob sich dabei außerordentlich scharf von dem noch nicht umgesetzten Kristallkern ab. Wir lernen hier eine sehr wichtige Eigenschaft des auf Dichteunterschiede ansprechenden Elektronenmikroskopes kennen." Das zweite nach der Gaseinwirkung aufgenommene Bild bei v. Ardenne und Beischer zeigt teils parallele Streifen an zwei gegenüberliegenden Würfelkanten, teils halbhelle Säume um alle 4 Würfelkanten. Auf Streifungen bei der Abbildung von Kristallen ist schon früher aufmerksam gemacht (14, 15) und dabei bemerkt worden, daß es sich hierbei nicht um Objektstrukturen im eigentlichen Sinn, sondern um Elektroneninterferenzen am Raumgitter der Kristalle handelt, und daß die Streifenbildung stark von kleinsten Winkeländerungen des bestrahlenden Elektronenbündels abhängt. Neuerdings wurden solche Streifungen auch an Magnesiumkristallen gezeigt (16). Aus bisher nicht veröffentlichten Aufnahmereihen von Magnesiumoxydkristallen stellten wir an einem größeren Bildmaterial im Gegensatz zu den erwähnten Beobachtungen (16) fest, daß auf derselben Aufnahme an verschiedenen Kriställchen Streifungen verschiedener Teilung auftreten und daß die Streifenteilung innerhalb eines Würfels nicht immer konstant ist, sondern daß die Streifensysteme von den beiden prismenartig in den Strahlengang ragenden Kanten der Würfel ausgehen, wobei aber die Mitte des Würfels von Streifen freibleiben kann (vgl. z. B. die äußersten rechten Würfel von Fig. 2f). Ferner verlaufen die Streifensysteme nicht immer über die ganze Würfelbreite, sondern brechen entweder schon innerhalb des Würfels oder unmittelbar vor beiden Querkanten ab, wobei sich die Querkanten oft besonders markieren. Aber auch ein absichtlich unscharf eingestelltes Bild von Magnesiumoxydkriställchen (17), das im allgemeinen unseren Fig. 2f und 2g entspricht, zeigt wie diese und das Bild bei v. Ardenne und Beischer ähnliche parallele Streifen an zwei gegenüberliegenden Würfelseiten.

Als Beweis für die erfolgte oberflächliche Reaktion vermessen die Autoren einen auf dem Bild gekennzeichneten Kristall, der auf dem zuerst aufgenommenen Bild, auf dem die Kristalle keine Säume aufweisen, eine Kantenlänge von 36 mμ hat. Bei dem nach der Einwirkung von Wasserdampf und CO_2 erhaltenen Bild, auf dem die Kristalle halbhelle Säume haben, geben die Autoren (11, 12, 13) die entsprechende Kantenlänge des Kerns ohne Saum zu 24 mμ und die des Kerns einschließlich des Saums zu 50 mμ an. Sie schließen hieraus, daß der Kern durch die Reaktion verkleinert wurde, während das Reaktionsprodukt die äußere Abmessung des Kristalls noch vergrößert hat. Bei der Ausmessung des bezeichneten Kristalls in der drucktechnisch besonders guten Wiedergabe (12) fand ich auf dem ersten Bild ebenfalls 36 mμ Kantenlänge. Auf dem zweiten Bild mißt jedoch, wenn man den dort angegebenen Maßstab als richtig annimmt, der Kern ohne Saum 43 mμ und mit Saum 70 mμ. Bei einer zwischen der Aufnahme beider Bilder eingetretenen Reaktion müßte also demnach der Kern gewachsen und außerdem noch eine bedeutend weniger dichte Hülle entstanden sein. Eine weitere Stütze für ihre Auffassung, daß es sich um eine Reaktionsschicht handele, sehen v. Ardenne und Beischer in dem Umstand, daß die Magnesiumrauchflocke auf dem Bild nach erfolgter Behandlung mit Gas zusammengebrochen sei, wofür sie eine geringere Festigkeit der durchreagierten Kristalle als Ursache annehmen (11, 12, 13). Solche starke Teilchenverschiebungen beobachtet man jedoch leicht auch als Folge von vorübergehend oder dauernd zu großer Erwärmung durch die Strahlelektronen [bei gleichzeitigem Gaszutritt auch noch durch Ionen (6)] aber auch als Folge sonstiger Zufälligkeiten. Infolge der starken gegenseitigen Verschiebung der Teilchen des Bildes mit Säumen gegenüber denen auf dem schärfer eingestellten Bild ohne Säume ist ein genauer Vergleich des Abbildungsmaßstabes des ersten Bildes mit dem des zweiten Bildes nicht möglich. Eine Vermessung mehrerer Teilchen auf beiden Bildern legt es indessen sehr nahe, daß die Vergrößerung des ersten Bildes im Vergleich zum zweiten Bild um etwa 15 bis 20 Proz. niedriger anstatt gleich hoch ist, wie dort angegeben. Damit ergibt sich, daß der Kern auf beiden Aufnahmen dieselbe Größe hat. Der den Kern umgebende halbhelle Saum auf dem zweiten nach der Gaseinwirkung aufgenommenen Bild bei v. Ardenne und Beischer kann daher unseres Erachtens nicht als Beweis für die Abbildung einer oberflächlichen Reaktionsschicht angesehen werden.

Aufdampfschichten.

Es wurde kürzlich in dieser Zeitschrift gezeigt, daß sich die chemische Umsetzung von kolloiden Silberteilchen unter der Einwirkung

von Chlor in kubische Kriställchen von Silberchlorid im Übermikroskop unmittelbar verfolgen läßt (6). In diesem Zusammenhang hatte ich schon auf elektronenmikroskopische Aufnahmen von Zinkoxydrauch von v. Ardenne (18) hingewiesen, deren hellere Umrandung von ihm als oberflächliche Umsetzung des Zinkoxyds in Zinkkarbonat gedeutet worden war, und dabei bemerkt, daß es mir nicht gelungen sei, eine verschiedene Umrandung der Partikel als Folge der Gaszufuhr auf dem Leuchtschirm oder auf der Platte zu beobachten; dagegen hätte ich ähnliche Bildsäume durch verschiedene optische Einstellung sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Kohlensäure erhalten. Daß die helle Umrandung nicht, wie v. Ardenne annahm, eine Abbildung von Reaktionsprodukten des Zinkoxyds mit Kohlensäure (18, 19, 20) oder auf einem anderen Bild mit Ammoniak (21) sein kann, bestätigten inzwischen auch v. Ardenne und Beischer (13). Letzterer stellte dabei durch Wägung fest, daß die beiden ursprünglich angenommenen Reaktionen unter den damals angegebenen Bedingungen nicht stattfinden. Daß auch die von den Autoren noch für echt gehaltene Reaktion [Magnesiumoxyd in basisches Magnesiumkarbonat (11, 12, 13)] vorwiegend durch die nicht genaue Fokussierung der betreffenden Kristallgruppe oder durch Interferenzeffekte vorgetäuscht ist, wurde oben gezeigt. v. Ardenne und Beischer (13) halten nun im Falle der Zinkoxydaufnahmen weder ihre alte Ansicht, daß es sich bei den Abbildungen um Reaktionsschichten handelt noch meine Auffassung, wonach es sich um ungenau fokussierte Bilder handelt, für zutreffend. Sie ziehen vielmehr jetzt als Erklärung für die hellen Säume die Aufdampfung einer Schicht auf dem Objekt im Übermikroskop heran. Auf die in diesem Zusammenhang von den Autoren gebrachten Beweisführungen soll hier eingegangen werden, da eine Klärung für die Deutung übermikroskopischer Bilder von allgemeinerem Wert scheint.

v. Ardenne und Beischer begründen am Ende der genannten Arbeit (13) ihre neue Ansicht, daß die Säume um die Zinkoxydnadeln eine z. B. organische und daher durchsichtigere aufgedampfte Fremdschicht (Fettniederschläge) sei, mit dem Hinweis darauf, daß die Abmessungen der Nadeln ohne Berücksichtigung der Säume den Nadelabmessungen vor der Reaktion entsprechen. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich jedoch auch bei der Auswertung geeigneter Teilbilder von Fig. 1 der vorliegenden Arbeit. Sie müssen sich auch ergeben, wenn es sich um Beugungssäume handelt. Das erste außerhalb der wahren Teilchenbegrenzung liegende Beugungsmaximum (heller Streifen) und Beugungsminimum (dünner dunklerer Streifen) vergrößert nämlich das Teilchen scheinbar, wenn man erst dieses Beugungsminimum für die Teilchenbegrenzung hält. Bei einem Vergleich der fraglichen Nadelabmessungen auf den Bildern [Fig. 5a und 5b der Arbeit (18)] von v. Ardenne stellt man übrigens fest, daß der Abbildungsmaßstab des höher vergrößerten Bildes, der dort mit 210000:1 angegeben ist, zu 176000:1 eingesetzt werden muß, wenn man den Maßstab des geringer vergrößerten Ausgangsbildes für richtig angegeben annimmt. Es ist nicht ersichtlich, mit welchen Maßstäben die Autoren den von ihnen für wesentlich gehaltenen Vergleich der Teilchenabmessungen durchgeführt haben.

v. Ardenne wies bei der Wiedergabe seiner übermikroskopischen Aufnahmen von Zinkoxydkriställchen vor und nach einer 40 Minuten dauernden Einwirkung von Ammoniak und Wasserdampf bei 5 Torr. darauf hin (21), daß er die Veränderung laufend auf dem Leuchtschirm verfolgt habe. Diese Beobachtung ist aber auch durch eine geringfügige Verkleinerung des Verhältnisses von Strahlspannung zu Objektivspulenstrom zu erklären. Wahrscheinlich ist während der Beobachtung die Strahlspannung um einige Tausendstel ihres Wertes abgesunken, was genügt, um die die Konturenänderung bedingende kleine Verschiebung der Einstellebene zu bewirken. Mit einer Feineinstellung des Objektivspulenstroms läßt sich die Koppelung der Konturenänderung an eine kleine Änderung der Linsenbrechkraft leicht zeigen.

Daß die Teilchen auf dem nach der Gaseinwirkung gewonnenen Bild im allgemeinen dicker als auf dem davor aufgenommenen Bild sind, was früher (21) als Beweis für eine erfolgte Reaktion mit dem zugeführten Gas und jetzt (13) als Beweis für eine Aufdampfschicht angeführt wurde, dürfte eine Folge der Temperaturerhöhung durch die Bestrahlung mit Elektronen [und infolge der Gaszufuhr gegebenenfalls auch mit Ionen (6)] sein. Das später aufgenommene Bild erweckt diesen Eindruck auch durch die gegenseitige Lagenverschiebung seiner Teilchen, die erfahrungsgemäß bei zu hoher Temperatur auftritt.

v. Ardenne und Beischer bezweifeln ferner die schon kürzlich in dieser Zeitschrift geäußerte (6) Auffassung, daß es sich bei diesen Säumen nicht um Reaktionsschichten, sondern um ungenau fokussierte Bilder handelt, wie folgt (13): „Bei allen zur Diskussion stehenden Aufnahmen haben die nach der Gaseinwirkung abgebildeten Schichten eine Dicke, die etwa doppelt so groß ist wie das Auflösungsvermögen des benutzten Objektivs. Da sie durchweg mit guter Schärfe erhalten sind, kann auch aus diesem Grund die Erklärung der besprochenen Strukturen aus

Abbildungsfehlern der Objektive nicht in Frage kommen." Daß die fraglichen Randstrukturen durch Linsenfehler im Objektiv bedingt seien, ist von mir seinerzeit (6) nicht gesagt worden; vielmehr wurde durch Versuche nahegelegt, daß es sich hierbei um eine Folge ungenauer Fokussierung auf das Objekt handelt. Dagegen wurde eingangs gesagt, daß der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Maxima der Fresnel-Beugung sehr wohl über dem Auflösungsvermögen des Mikroskopobjektivs liegen kann und im Fall der tatsächlich erfolgten Abbildung natürlich auch liegt und daß er unabhängig vom Material der beugenden Kante ist. Es ist meines Erachtens eher ein Umstand, der zur Vorsicht raten sollte, wenn verschiedene Reaktions- bzw. Aufdampfschichten genau gleich stark erscheinen, sofern man überhaupt derartige Schlüsse aus so vereinzelten Bildern ziehen will.

Aufgespaltene Nadeln.

Aus einem anderen Bild von Zinkoxydrauch (22, 23) folgert v. Ardenne das Vorliegen von aufgespaltenen Nadeln (22). Keine der zahlreichen auf dem Bild sichtbaren Doppelnadeln weist ungleich endigende Partner auf, sondern diese sind alle genau gleich lang und endigen zusammen. Da auf diesem Bild die an anderer Stelle als Reaktionshülle gedeuteten dunkeln Nadeln mit helleren Säumen ebenfalls zu sehen sind, so handelt es sich meines Erachtens bei den „aufgespaltenen Nadeln" ebenso wie bei den „Reaktionsschichten" oder „Aufdampfschichten" um eine Abbildung der mehr oder weniger ausgeprägten Fresnelschen Beugungsstreifen bei zu klein eingestellter Brennweite. (Vgl. hierzu die Nadeln rechts unten auf unseren Fig. 1g und 1h.)

Molekulare Rauhigkeiten.

Aus einer weiteren Zinkoxydaufnahme schließt v. Ardenne (19) auf die Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gekrümmten Kristallkanten. Diese auch in anderen Arbeiten (18, 20, 21) verwertete Aufnahme ist mit zu großer Spulendurchflutung aufgenommen und zeigt daher deutlich die Fresnelschen Beugungssäume. Wie entsprechende Aufnahmen (vgl. Fig. 5, die vergrößerte Ausschnitte aus Fig. 1d unserer Arbeit wiedergibt) zeigen, sind die Rauhigkeiten aber keineswegs auf die gekrümmten Partien beschränkt, sondern man findet glatte und rauhe Partien sowohl an geraden als an gekrümmten Teilchenbegrenzungen. Es handelt sich bei diesen Rauhigkeiten also kaum um „molekulare Rauhigkeiten an geneigt zu den Gitterebenen abgeschnittenen Kristallkanten". Die in v. Ardennes und unseren Bildern erkennbaren Perioden längs der Beugungssäume betragen ungefähr 10 mμ, sind also beträchtlich größer, als molekulare Rauhigkeiten sein würden.

Schlüsse auf die Objekttreue der übermikroskopischen Abbildung.

Von diesen Einzelbefunden abgesehen, werden aus vereinzelten Bildern auch allgemeine Schlüsse gezogen, die nicht genügend gesichert scheinen. Aus der Gegenüberstellung von 2100fach lichtmikroskopisch vergrößerten Diatomeenbildern mit dem nahezu 100fach stärker vergrößerten Zinkoxydbild kommt v. Ardenne in einer Arbeit (20) zu dem Ergebnis: „Das elektronenmikroskopische Bild erlaubt von an der Grenze des Auflösungsvermögens liegenden Strukturen weitergehende Aussagen als das Lichtmikroskop". Eine solche Aussage läßt sich nach unseren Beobachtungen und Überlegungen zumindest aus der einzigen in der Arbeit wiedergegebenen elektronenoptischen Aufnahme, die deutlich Fresnelsche Beugungssäume von der mehrfachen Breite des Auflösungsvermögens zeigt, nicht herleiten. Für einen solchen allgemeinen Schluß sollten meines Erachtens von einer größeren Anzahl verschiedenartiger Objekte mit an der Grenze des Auflösungsvermögens liegenden Strukturen jeweils fein abgestufte Einstellungsreihen mit zwei oder mehr Aperturen vorliegen und mit ähnlichen lichtmikroskopischen Reihen verglichen werden. Will man ein Elektronenmikroskop in der Nähe seiner optischen Leistungsgrenze ausnützen, so ist nach unseren Erfahrungen mindestens dieselbe Vorsicht geraten, und es sind ähnliche Mehrdeutigkeiten in den Abbildungen gegeben und möglich, wie sie das Lichtmikroskop aufweist. Da im Übermikroskop einerseits mit monochromatischer Strahlung und mit Rücksicht auf den Bildkontrast mit sehr geringer Bestrahlungsapertur gearbeitet wird und andererseits die Abbildung sehr tiefenscharf ist, sind z. B. die besprochenen Bildtäuschungen durch die Fresnel-Beugung in der Praxis sehr viel störender als beim Lichtmikroskop. Um bei der Bildauswertung solche Fehldeutungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, entweder die Bilder bei elektronenoptisch genügend hoher Vergrößerung (z. B. 40000:1) unter Variation der optischen Einstellung auf dem Leuchtschirm zu beobachten, oder, falls das mit dem verwendeten Mikroskop nicht möglich ist, Aufnahmereihen mit fein abgestufter optischer Einstellung im Bereich der Scharfstellung aufzunehmen und diese gegebenenfalls lichtoptisch zu vergrößern.

Zusammenfassung.

Durch übermikroskopische, bei fein abgestufter optischer Einstellung aufgenommene Bild-

reihen von Zinkoxydnadeln wird gezeigt, daß bei steigender Verschiebung der Einstellebene gegenüber der Objektebene im Bild Streifungen wachsender Breite zu beiden Seiten der Teilchenbegrenzung auftreten. Qualitative und quantitative Überlegungen zeigen, daß die Säume als Abbildung der Reste Fresnelscher Beugung unmittelbar hinter dem Objekt aufzufassen sind. Da solche Partikel-Umsäumungen bei früher veröffentlichten übermikroskopischen Bildern als Reaktions- oder Aufdampfschichten gedeutet wurden und die auf unmittelbare Beobachtung gestützte Ansicht vom Zustandekommen der Säume durch ungenaue Fokussierung neuerdings abgelehnt worden ist, werden die für beide Auffassungen angeführten Argumente kritisch untersucht. Zu einigen weiteren Schlüssen, die aus früher veröffentlichten elektronenmikroskopischen Bildern mit Fresnelschen Säumen gezogen wurden, wird kritisch Stellung genommen.

Schrifttum.

1. J. Hillier, The effect of Chromatic errer on electron microscope images, Canad. J. Res. A 17, 64 (1939).
2. B. v. Borries und E. Ruska, Eigenschaften der übermikroskopischen Abbildung, Naturwiss. **27**, 281 (1939).
3. J. Hillier, Fresnel Diffraction of Electrons as a Contour Phenomenon in Electron-Super-Microscope Images, Physic. Rev. **58**, 842 (1940).
4. H. Boersch, Fresnelsche Elektronenbeugung, Naturwiss. **28**, 709 (1940).
5. H. Boersch, Fresnelsche Beugungserscheinungen im Übermikroskop, Naturwiss. **28**, 711 (1940).
6. E. Ruska, Beitrag z. übermikroskopischen Abb. bei höheren Drucken, Kolloid-Z. **100**, 212 (1942).
7. Für die Aufnahme der hier wiedergegebenen Bildreihen, sowie weiterer für die Auswertung herangezogener übermikroskopischer und Beugungsbilder danke ich Herrn W. Steinmetz.
8. Herrn Prof. W. Glaser, Prag, danke ich für einige wertvolle Diskussionen zu diesem Abschnitt.
9. M. v. Ardenne, Ergebnisse einer neuen Elektronen-Übermikroskop-Anlage, Naturwiss. **28**, 113 (1940).
10. M. v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie (Berlin 1940), Abb. 285, S. 302.
11. M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchung von Metalloxydrauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940), Fig. 2a und 2b.
12. Vgl. 10, Abb. 287/288, S. 304/305.
13. M. v. Ardenne und D. Beischer, Zur elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten von Metalloxydrauchkristallen, Kolloid-Z. **101**, 127 (1943), Fig. 1 und 2.
14. G. A. Kausche, Über den Mechanismus der Goldsolreaktion beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus. Biol. Zbl. **60**, 179 (1940).
15. B. v. Borries und E. Ruska, Mikroskopie hoher Auflösung mit schnellen Elektronen, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 260 (1940).
16. E. Kinder, Magnesiumoxydkristalle im Elektronenmikroskop, Naturwiss. **31**, 149 (1943).
17. C. Ramsauer, Elektronenmikroskopie (Berlin 1942), 71.
18. M. v. Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop, Physik. Z. **43**, 11 (1941), Fig. 5a und 5b.
19. M. v. Ardenne, Über Versuche zur Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gegen die Gitterebene geneigt verlaufenden Kristallkanten im Universal-Elektronenmikroskop, Naturwiss. **29**, 780 (1941).
20. M. v. Ardenne, Zur Abbildungstreue von nahe der Auflösungsgrenze liegenden Objektstrukturen beim Lichtmikroskop und Elektronenmikroskop, Kolloid-Z. **100**, 206 (1942), Fig. 1, 5 u. 6.
21. M. v. Ardenne, Reaktionskammer-Übermikroskopie mit d. Universal-Elektronenmikroskop, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 61 (1942), Fig. 4 u. 5.
22. M. v. Ardenne, Elektronenübermikroskopie, ein Nachbargebiet der Fernsehtechnik, TFT **29**, 367 (1940), Abb. 5.
23. Vgl. 10, Abb. 291, S. 308.

Nachtrag bei der Korrektur.

In einer inzwischen erschienen Arbeit (Physik. Z. **44**, 202, 1943) hat H. Boersch in besonders eindrucksvoller Weise das Auftreten Fresnelscher Beugung bei extrafokaler elektronenmikroskopischer Abbildung behandelt. Während in der vorliegenden Arbeit die unter den praktischen Mikroskopierbedingungen auftretenden verkümmerten Fresnelschen Beugungserscheinungen gezeigt werden, sucht Boersch systematisch die Bedingungen auf, unter denen Beugungsspektren bis zu hoher Ordnungszahl aufgelöst werden. Die dabei gewonnenen Bilder geben eine von mehreren möglichen Erklärungen für eine in vorliegender Arbeit mitgeteilte Beobachtung.

Durch die Überlagerung von sich kreuzenden Streifensystemen (vgl. die Fig. 5, 8 und 9 bei Boersch) können ebenfalls teilweise gezackte Teilchenumrandungen entstehen, wie sie v. Ardenne zuerst beobachtet und als „molekulare Rauhigkeiten" aufgefaßt hat. Da das Auftreten so entstandener Kantenrauhigkeiten von der Lage und Gestalt benachbarter Teilchen abhängt und diese insbesondere in den Ecken sich kreuzender Teilchen sich ausbilden, ist die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte Beobachtung von dem Auftreten der Rauhigkeiten an geraden und gekrümmten Partikelgrenzen auch durch Fresnel-Beugung erklärbar. An halbkreisförmigen Konturen werden solche Rauhigkeiten nicht am gesamten Umfang auftreten. Wenn eine solche Überlagerung sich kreuzender Streifensysteme infolge genügend großer Entfernung anderer Teilchen ausgeschlossen ist, kann die Nachzeichnung von Kontureinzelheiten durch mehrere Helligkeitsübergänge für einen objektbedingten unregelmäßigen Kantenverlauf besonders beweiskräftig sein. Es werden dadurch die Täuschungsmöglichkeiten durch die Kornanhäufungen der photographischen Schicht vermindert, die besonders bei zu kleinen Vergrößerungen bei einem scharf eingestellten Bild mit einer einzigen Kontur gegeben sind.

Aus dem Laboratorium für Strukturuntersuchung und dem Forschungsinstitut der AEG.

Die übermikroskopische Oberflächenabbildung medizinisch-biologischer Objekte nach dem Abdruckverfahren.

F. Krause und H. Mahl (Berlin). (Eingegangen am 24. Juli 1943)

Obwohl histologische Präparate mit zu den ersten Objekten gehören, die im Durchstrahlungsmikroskop abgebildet wurden[1], [2]), hat doch die Elektronenmikroskopie bis jetzt in der Histologie nur in sehr geringem Maße Eingang gefunden. Der Grund für diese Vernachlässigung der in anderen Sachgebieten so erfolgreichen Untersuchungsmethode ist in den Schwierigkeiten der Objektpräparation zu suchen, erfordert doch das Elektronenmikroskop für die Darstellung innerer Strukturen eine effektive Durchstrahlungsdicke, die möglichst unter $^1/_{10}\,\mu$ liegen soll. Wenn auch wegen der stark porösen Strukturen von biologischen Gewebepräparaten — besonders im ausgetrockneten Zustand — die tatsächliche Objektdicke größer sein darf, so bleibt auch in günstigen Fällen doch die Forderung, daß die Objektdicke möglichst unter 1 μ liegen soll. Es liegen zwar bereits Ansätze dazu vor, so geringe Objektschnitte herzustellen, es sei nur an die Keilschnittmethode[3]) erinnert, aber von einer praktischen Lösung des Problems kann heute noch keine Rede sein[4]). Lediglich in Einzelfällen, in denen Zellen bereits isoliert vorliegen, wie Blutkörperchen[5]) und bestimmte Krebszellen[6]), ist eine direkte übermikroskopische Untersuchung leichter durchführbar. Für einen weiteren Einsatz der Übermikroskopie für biologisch-medizinische Probleme ist aber die Erforschung neuer Untersuchungsverfahren dringend notwendig. Im folgenden soll an Hand einiger Figurenbeispiele die Eignung des Abdruckverfahrens zur übermikroskopischen Oberflächenabbildung für derartige Untersuchungen unter Beweis gestellt werden.

Das Abdruckverfahren, das von dem einen von uns (M.) entwickelt worden ist[7]), besteht darin, daß die Oberfläche eines Objektes mit einer nur wenige 10^{-5} mm dicken Schicht überzogen wird, die nach der Ablösung vom Objekt im Durchstrahlungsübermikroskop das Relief der Oberfläche sehr plastisch erkennen läßt. Die Bildkontraste entstehen dabei durch die von der Reliefform abhängigen jeweiligen verschieden großen Durchstrahlungsdicken des Abdruckfilmes. Es besteht somit ein grundsätzlicher Unterschied gegen die von der Lichtoptik her bekannten Lackfilmmethoden[8]). Bei diesen entstehen nämlich die Bildkontraste durch die unterschiedliche Lichtbrechung an den verschieden geneigten Übergangsstellen an der Grenze Luft/Lackfilmunterseite, wobei die Lackfilmdicke ganz im Gegensatz zur elektronenmikroskopischen Methode eine völlig untergeordnete Rolle spielt.

Als Abdruckmaterial ist wegen seiner universellen Anwendungsmöglichkeit der in letzter Zeit am häufigsten angewandte stark verdünnte Zaponlack bzw. Kolloidlösung besonders geeignet. Wegen der extrem geringen Dicke, die der Abdruckfilm für die elektronenmikroskopische Durchstrahlungsabbildung aufweisen muß ($<$ etwa $^5/_{100}\mu$), ist die zerstörungsfreie Ablösung des Lackfilms das wichtigste Problem. Von dessen Lösung hängt die Abbildungsmöglichkeit für die eine oder andere Objektart im wesentlichen ab.

Bei anorganischen Objekten ist bekanntlich eine chemische Auflösung der Unterlage bzw. einer dünnen Oberflächenschicht oder bei Metallen die Isolierung des Abdruckfilms durch kathodisch erzeugten Wasserstoff meistens erfolgreich[9]). Die Anwendung dieser Methoden auf histologische Objekte ist nur in Einzelfällen, wie etwa bei der Ablösung von Lackfilmen von Knochenoberflächen, möglich. Mit Hilfe von verdünnter Salzsäure gelingt so bei mazerierten Knochenoberflächen die Ablösung von Lackabdruckfilmen ohne weiteres. Fig. 1[10]) gibt ein Lackabdruckbild von einem menschlichen Schlüsselbeinknochen wieder. Es läßt an feinen zum Teil sublichtmikroskopischen stäbchenförmigen Strukturelementen — offensichtlich Kalkausscheidungen — deutlich die hohe Bildqualität erkennen.

Schwieriger ist die Ablösung eines Lack-

[1]) L. Marton, d. Belg. **22**, 1336 (1936); Physica **3**, 959 (1936).

[2]) F. Krause, Naturwiss. **25**, 817 (1937) und in Beiträge zur Elektronenoptik: Herausgeber H. Busch und E. Brüche (Leipzig 1937), 55.

[3]) M. v. Ardenne, Z. wiss. Mikroskopie **56**, 8 (1939).

[4]) Nach orientierenden Versuchen des einen von und (K.) dürfte das Ultraschallmikrotom in dieser Richtung einen wesentlichen Fortschritt darstellen.

[5]) C. Wolpers, Naturwiss. **28**, 416 (1941); Folia haematol. **66**, 211 (1942); Klin. Wschr. **21**, 1049 (1942).

[6]) A. Jakob, Klin. Wschr. **20**, 719 (1941); Z. Krebsforschg **52**, 412 (1942).

[7]) H. Mahl, Naturwiss. **33**, 207 (1942); weitere Zitate siehe dort.

[8]) Vgl. z. B. die Adhäsionsmethode von J. Wolf, Z. wiss. Mikroskopie **56**, 692 (1939).

[9]) Vgl. z. B. V. Duffek und H. Mahl, Arch. Eisenhüttenwes. **16**, 73 (1942); H. Mahl, Z. Korr. u. Metallschutz, im Druck.

[10]) Die übermikroskopische Aufnahme wurde mit dem elektrostatischen Übermikroskop der AEG. durchgeführt (vgl. z. B. H. Mahl, Kolloid-Z. **91**, 105 (1940),

filmes von Knochenschliffen. Durch die starke Porösität des Knocheninnern tritt anscheinend infolge des durch die Poren aufgesaugten Lackes eine sehr starke Verzahnung des Abdruckfilmes ein. Dadurch bleibt bei der Ablösung eine größere Menge unlöslicher organischer Knochensubstanz am Abdruckfilm hängen und beeinträchtigt die Bildqualität wesentlich. Durch Tränkung des Knochens mit Paraffin läßt sich diese Störung bis zu einem gewissen Grad herabsetzen.

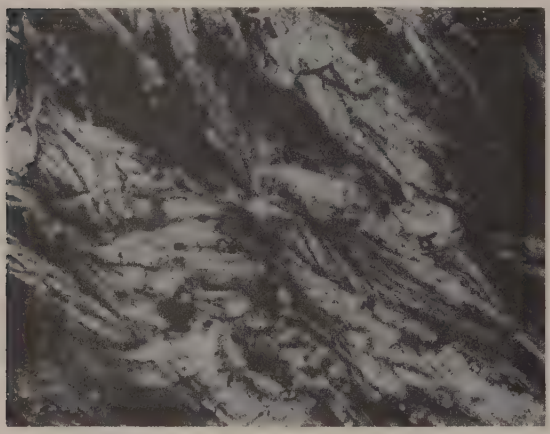


Fig. 1. Oberfläche eines menschlichen Schlüsselbeinknochens (Lackabdruckbild, Vergr.: 6000:1).

Fig. 2. Bauchhaut eines Kindes (Vergr.: 1500:1).

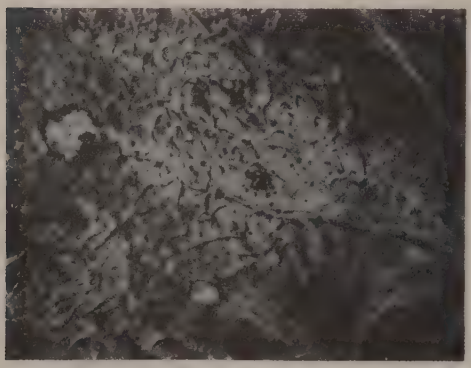


Fig. 3. Übergangshaut an der Lippe (Vergr.: 6000:1).

Wesentlich andere Voraussetzungen bestehen, wenn es darum geht, von lebenden Geweben einen Abdruckfilm ohne Verletzung des Gewebes abzulösen. Für die Abbildung der menschlichen Haut hat sich folgende Methode gut bewährt: Die zu untersuchende Hautstelle wird mit der verdünnten Lacklösung bestrichen und nach dem Trocknen wird auf die mit dem dünnen Lackfilm überzogene Stelle ein mit heißem Leim bestrichener Papierstreifen aufgelegt. Nach dem Erkalten des Leimes kann der Papierstreifen vorsichtig abgezogen werden, wobei der Lackfilm mit hängen bleibt. Eine Isolierung des Lackabdruckfilmes gelingt dann durch Behandlung des Leimstreifens in heißem Wasser ohne Schwierigkeit.

Ein mit dieser Methode gewonnenes Abdruckbild von der Bauchhaut eines Kindes ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die einzelnen sechseckigen Hautzellen werden durch das Abdruckbild deutlich dargestellt. Dabei deutet die stärkere Schwärzung der Zellgrenzen darauf hin, daß diese als vertiefte Gräben vorliegen. Auf gleiche Weise sind auch Abdrücke von einer Übergangshaut (Lippe) gelungen (Fig. 3).

Das Abdruckverfahren läßt sich aber nicht nur an makroskopischen Objektpartien anwenden, sondern es lassen sich, wie an anderer Stelle gezeigt werden konnte[11]), auch mikroskopisch kleine Objekte abbilden. Versuche an histologischen Präparaten zeigten ebenfalls positive Ergebnisse, und zwar gelang es von einigen Ausstrichpräparaten brauchbare Abdruckbilder zu gewinnen. Wir gingen dabei so vor, daß wir das eingetrocknete Ausstrichpräparat, z. B. einen Blutausstrich, mit stark verdünntem Lack überzogen. Nach dem Trocknen des Lackes läßt sich der Lackfilm zusammen mit dem Ausstrich durch stark verdünnte Flußsäure vom Glasobjektträger ablösen. Nach einer mehrtägigen Behandlung des Lackfilmes mit dem daran haftenden Ausstrich in einer Verdauungsflüssigkeit (z. B. Pepsin—Salzsäure oder alkalischer Trypsinlösung) bleibt dann der reine Lackabdruckfilm, der von der Verdauungsflüssigkeit nicht merklich angegriffen wird, übrig und kann im Übermikroskop zur Untersuchung gebracht werden[12]). Die Präparationsmethode läßt sich selbstverständlich noch abwandeln. So kann der Ausstrich auf einen mit Leim bestrichenen Glas-Objektträger

[11]) H. Mahl, Ergebn. exakt. Naturwiss. (i. Druck).

[12]) Wir danken Herrn Prof. Hinsberg (Charité Berlin) für wertvolle Anregungen in dieser Richtung.

gebracht werden und dann mit Lack überzogen werden. In heißem Wasser kann dann die Leimschicht, wie es vorher beim Hautabdruck geschehen war, herausgelöst werden, so daß der isolierte Lackfilm mit dem Ausstrich wie vorher in der Verdauungsflüssigkeit weiter verarbeitet werden kann.

In Fig. 4 ist ein so gewonnenes Lackabdruckbild von einem Blutausstrich wiedergegeben. Es zeigt die dicht gelagerten Erythrozyten als rundliche Gebilde mit einer Delle in der Mitte. Die Übereinstimmung der hier sichtbaren Form der Blutkörperchen mit der aus lichtmikroskopischen Beobachtungen bekannten Form ist ein Beweis dafür, daß das Lackabdruckbild auch bei den hier beobachteten mikroskopisch kleinen Objekten der Wirklichkeit entspricht.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, daß eine derartige übermikroskopische Abdruckaufnahme bei so dicken Objekten, wie sie Blutkörperchen darstellen, für morphologische Untersuchung einer direkten elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahme weit überlegen ist. Diese zeigt die einzelnen Erythrozyten als schwarze Scheiben, die nur zum Teil im Mittelbereich gelegentlich eine Aufhellung erkennen lassen[5]). Erst nach einer gründlichen Hämolysierung werden die entfärbten Zellen für Elektronen gut durchstrahlbar. Gewiß lassen sich auf diese Weise, wie Wolpers[5]) zeigen konnte, die Erythrozytenmembranen selbst ausgezeichnet untersuchen, Rückschlüsse auf die äußere Form der Blutkörperchen sind aber nicht mehr möglich, da die leeren sehr dünnen Membranen nicht die ursprüngliche Form beibehalten, sondern zusammenklatschen.

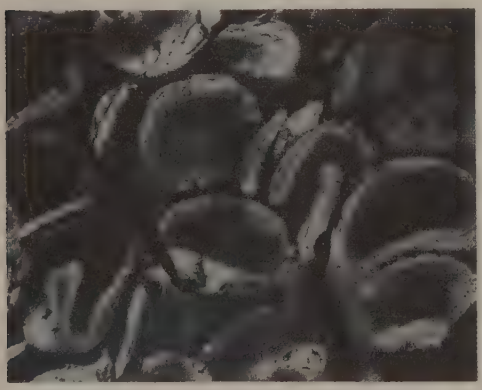


Fig. 4. Rote Blutkörperchen aus einem Blutausstrich (Vergr.: 3000:1).

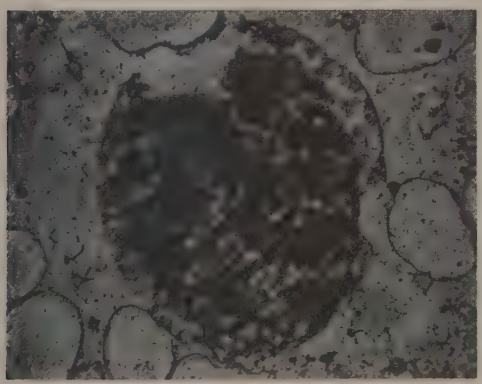


Fig. 5. Leber-Ausstrichpräparat mit unvollständig verdauten Zellresten (Vergr.: 2000:1).

Abschließend sei noch auf eine weitere Untersuchungsmöglichkeit für Ausstrichpräparate mit Hilfe des Abdruckverfahrens hingewiesen. Wird die Zellsubstanz nur unvollständig verdaut, so gelingt von einem bestimmten Verdauungsgrad ab die direkte Durchstrahlungsabbildung von Zellresten, die noch am Abdruckfilm haften. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß so schwerer verdauliche Zellteile einer unmittelbaren übermikroskopischen Untersuchung zugänglich werden. Als Beispiel ist in Fig. 5 ein Lackabdruckbild von einem Leberausstrich wiedergegeben, bei dem besonders in der großen Zelle in der Bildmitte eine charakteristische schwammige Struktur zu erkennen ist, die offensichtlich einem unverdauten Zellrest angehört. Durch fortschreitende Verdauung mit spezifisch wirkenden Verdauungsfermenten ist auf diese Weise, ähnlich wie es in der mikroskopischen Technik angewandt wird[13]), sicherlich ein weitgehender Einblick in den sublichtmikroskopischen Aufbau verschiedener Zellen zu gewinnen.

Wie aus den wenigen angeführten Beispielen hervorgeht, eröffnet die Anwendung des Abdruckverfahrens, das bisher hauptsächlich zur Abbildung anorganischer Objekte angewendet wurde, der medizinisch-biologischen Forschung ein weites Untersuchungsfeld zum Studium sublichtmikroskopischer Strukturen. Aber auch in klinisch-diagnostischer Hinsicht könnte die mikroskopische Oberflächenabbildung größere Bedeutung erlangen. Es seien nur Untersuchungen der menschlichen Haut und insbesondere des Blutes erwähnt, die sicherlich bei vielen Krankheiten Veränderungen erleiden, die mit den heutigen Hilfsmitteln der mikroskopischen Technik noch nicht zu erfassen sind. Gewiß ist zur Beherrschung der Methode noch eine größere Breitenarbeit notwendig. Aber es steht außer Zweifel, daß diese Forschungen von Erfolg gekrönt sein werden und daß das Abdruckverfahren auch in der ärztlichen Wissenschaft und Praxis bald Eingang finden wird.

[13]) Vgl. z. B. Romeis „Taschenbuch der mikroskopischen Technik", 14. Auflage (München 1943), 490.

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, II.

Diffusion in begrenzten Räumen bei anfänglich konstanter Konzentration.

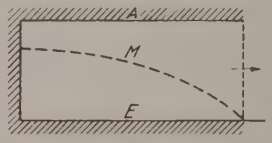
Von Alfred Dobrowsky (Köln). (Eingegangen am 22. Februar 1943)

Inhalt.

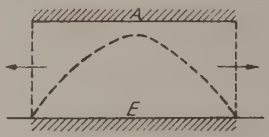
I. Allgemeine mathematische Lösung der Diffusionsgleichung 56
II. Behandlung spezieller Fälle 57
4. Fall: Df.strömung aus einem einseitig offenen Df.raum (einseitig offenen Zylinder). Einseitiges Auswaschen einer Platte 57
$t < 0$ $s = 1$ $s = 1$
$t = 0$ $s = 1$ $s = 0$
$t = \infty$ $s = 0$ $s = 0$
A. Allgemeine Lösung unter Annahme beliebiger Anfangsverteilung des dfd. Stoffes 57
B. Lösung für konstante Anfangskonzentration ($s = 1$ siehe obiges Schema) 58
a) Berechnung des Konzentrationsfeldes 58
b) Berechnung ähnlicher Felder 59
α) Diffusionsversuche, Methodik . 60
β) Versuche mit Kieselgel 62
γ) Versuche mit dem hydraulischen Modell 64
c) Berechnung der Massenbewegung durch einen beliebigen Querschnitt 65
aa) Allgemeine Lösung bei örtlich verschiedener Konzentration 65
bb) Spezielle Lösung für konstante Konzentration 65
cc) Berechnung der aus dem Df.raum diffundierenden Masse 65
dd) Berechnung der im Df.raum verbleibenden Masse 65
δ) Versuche mit Kieselgel 65
ε) Versuche mit dem hydraulischen Modell 66
** C. Praktische Anleitung zur
ζ) Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Messungen an Konzentrationsfeldern 66
Berechnung von Konzentrationsfeldern
η) durch das Diagramm 66
ϑ) durch das hydraulische Modell 67
ι) Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Messung der Massenbewegung 67
Berechnung der Massenbewegung
κ) durch das Diagramm 67
λ) durch das hydraulische Modell 67

5. Fall: Df.strömung aus einem beiderseits offenen Df.raum (zweiseitig offenen Zylinder). Doppelseitiges Auswaschen einer Platte 68
$t < 0$ $s = 1$ $s = 1$
$t = 0$ $s = 0$ $s = 0$
$t = \infty$ $s = 0$ $s = 0$
A. Berechnung des Konzentrationsfeldes . . 68
B. Berechnung der Massenbewegung . . . 68
a) Versuche mit Kieselgel 69
b) Versuche mit dem hydraulischen Modell 69
** C. Praktische Anleitung zur
Berechnung des Konzentrationsfeldes
α) durch das Diagramm 69
β) durch das hydraulische Modell 70
Berechnung der Massenbewegung
γ) durch das Diagramm 70
δ) durch das hydraulische Modell 70

Fall 4



Fall 5



Der mathematisch nicht interessierte Leser findet das, was er zur Lösung der hier behandelten Diffusionsprobleme durch Diagramme oder durch das hydraulische Modell oder durch Zeichnung braucht, in den durch ** gekennzeichneten Abschnitten. Diese können also allein und unabhängig vom übrigen von demjenigen benutzt werden, dem es nur um die praktische Berechnung einer vorliegenden Aufgabe zu tun ist.

I. Die allgemeine mathematische Lösung der Diffusionsgleichung.

Die lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D \cdot \Delta s \tag{1}$$

wird in der chemischen Literatur meist durch Einführung des Gaußschen Integrals[1]) gelöst. Dieses Verfahren führt aber nur zur Lösung des Spezialfalles, der Df. im unendlich ausgedehnten Raum.

Eine allgemeine Lösung kann man aber durch Fouriersche Reihen erreichen, aus deren Mannigfaltigkeit die den Randwerten des vorliegenden Problems entsprechenden Gleichungen auszuwählen sein werden.

Bekanntlich genügt der Gleichung (1) das partikuläre Integral

$$s = p \cdot e^{\alpha x + \beta t} \tag{2}$$

mit den drei Konstanten α, β, p, von denen α und β

[1]) Siehe Teil I: Kolloid-Z. **104**, 87 (1943).

mit der Konstante aus (1) verbunden sind durch

$$\beta = D\,\alpha^2. \tag{3}$$

Die Wahl von p bleibt hingegen frei.

Aus (2) und (3) erhält man

$$s = p \cdot e^{\alpha x + \alpha^2 D t}. \tag{4}$$

Weitere Reihen partikulärer Integrale erlangen wir, wenn wir α imaginär werden lassen, also $\alpha = i\gamma$ setzen.

Die Gleichung (4) lautet dann (wegen $\alpha^2 = -\gamma$)

$$s = p \cdot e^{i\gamma x - \gamma^2 D t} = p \cdot e^{i\gamma x} \cdot e^{-\gamma^2 D t}. \tag{5}$$

Nach Moivre kann die imaginäre e-Potenzfunktion in den trigonometrischen Ausdruck

$$e^{i\gamma x} = \cos\gamma x + i \sin\gamma x \tag{6}$$

umgeformt werden, worauf (5) in

$$s = p(\cos\gamma x + i\sin\gamma x) \cdot e^{-\gamma^2 D t} = \\ = p \cdot e^{-\gamma^2 D t} \cdot \cos\gamma x + i p e^{-\gamma^2 D t} \sin\gamma x \tag{7}$$

übergeht.

Jeder Teil, der reelle

$$s_r = p \cdot e^{-\gamma^2 D t} \cdot \cos\gamma x \tag{8}$$

und der imaginäre

$$s_i = i p \cdot e^{-\gamma^2 D t} \cdot \sin\gamma x, \tag{9}$$

liefert uns neue Reihen partikulärer Integrale. Beide sind gleichwertig, und nur Zweckmäßigkeitsgründe werden entscheiden, welche Darstellung wir zu wählen haben. Aus (8) und (9) können wir natürlich durch Multiplikation mit beliebigen Konstanten und linearer Addition der erhaltenen Werte weitere Reihen partikulärer Integrale gewinnen.

Nach diesen vorbereitenden Rechnungen müssen wir die gegebenen Grenz- und Randbedingungen des speziellen physikalischen Problems kennenlernen, um unter der unendlichen Mannigfaltigkeit der partikulären Integrale eine sinnvolle Auswahl treffen zu können.

II. Behandlung spezieller Fälle.

Fall 4. Df. aus einem einseitig offenen Df.raum.

A. Von anfänglich örtlich verschiedener Konzentration.

Als erstes Beispiel wollen wir die Df. aus einem einseitig geschlossenen Zylinder der Länge h untersuchen, der mit einer Lösung eines dfd. Stoffes gefüllt sei. Die Konzentration der dfd. Materie sei in jedem Querschnitt dieselbe und sei nur eine Funktion des Abstandes x der Endfläche. Die Anfangsbedingung lautet daher:

$$t = 0 \qquad s = f(x). \tag{10}$$

Am geschlossenen Ende des Zylinders findet keine Df. statt, daher lautet diese Oberflächenbedingung[2]):

$$\frac{ds}{dx} = 0 \qquad x = 0. \tag{11}$$

[2]) Dies bedeutet, daß z. B. im Diagramm Fig. 1 die Kurven sich horizontal der Ordinate $x = 0$ nähern.

Das obere offene Ende soll in einen unendlich großen Behälter, gefüllt mit reinem Wasser, münden, so daß dort stets die Konzentration Null herrscht. So ergibt sich

$$s = 0 \qquad x = h \tag{12}$$

als weitere Oberflächenbedingung.

Nun wollen wir sehen, mit welchen Reihen der früher erhaltenen partikulären Integrale die physikalischen Bedingungen der Gleichungen (10, 11, 12) vereinbar sind.

Zunächst berücksichtigen wir die Oberflächenbedingung der Gleichung (11). Die Differenzierung von (8) ergibt

$$\frac{ds}{dx} = -p\gamma e^{-\gamma^2 D t} \cdot \sin\gamma x, \tag{13}$$

die von (9)

$$\frac{ds}{dx} = p\gamma e^{-\gamma^2 D t} \cdot \cos\gamma x. \tag{14}$$

Nur die partikulären Integrale der Reihe (8) erfüllen die Bedingung, daß für $x = 0$ auch ihre Ableitungen nach x Null werden. Damit scheiden die Lösungen nach (9) aus.

Als nächstes soll die andere Oberflächenbedingung (12) berücksichtigt werden. Der Forderung $s = 0$, $x = h$ ist leicht zu entsprechen, wenn wir

$$\cos\gamma h = 0 \tag{15}$$

setzen.

Daraus bestimmt sich

$$\gamma h = \frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2} \cdots \frac{(2n+1)\pi}{2}$$

und

$$\gamma = \frac{\pi}{2h}, \quad \frac{3\pi}{2h} \cdots \frac{(2n+1)\pi}{2h}. \tag{16}$$

Das partikuläre Integral (8) nimmt daher die Form an:

$$s = p_1 e^{-\frac{\pi^2 D}{4h^2} t} \cos\frac{\pi x}{2h} + p_3 e^{-\frac{9\pi^2 D t}{4h^2}} \cos\frac{3\pi x}{2h} + \ldots = \\ = \sum_{n=0}^{n=\infty} p_{2n+1} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4h^2}} \cdot \cos(2n+1)\frac{\pi x}{2h}. \tag{17}$$

Nicht berücksichtigt wurde bisher die Anfangsbedingung (10), offen sind noch die Koeffizienten

$$p_1, p_3 \cdots p_{2n+1}$$

Aufgabe ist es nun, durch passende Wahl der Koeffizienten der Anfangsbedingung $t = 0$, $s = f(x)$ zu genügen.

Für $t = 0$ werden in (17) alle e-Potenzen gleich 1, worauf sich die Gleichung vereinfacht zu

$$f(x) = p_1 \cos\frac{\pi x}{2h} + p_3 \cos\frac{3\pi x}{2h} + \ldots = \\ = \sum_{n=0}^{n=\infty} p_{2n+1} \cdot \cos(2n+1)\frac{\pi x}{2h}. \tag{18}$$

Die Bestimmung der Koeffizienten ist eine Aufgabe, die durch Reihenentwicklung nach Fourier gelöst werden kann. Danach läßt sich jede Funktion $\varphi(x)$ nach

(19) $\varphi(x) = b_0 + b_1 \cos x + b_2 \cos 2x + \dots$

entwickeln, wobei sich die Koeffizienten zu

(20) $$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(x) \cos n x \cdot dx$$

bestimmen.

Wenden wir diese Entwicklung auf (18) an, so müssen wir alle b_n mit geradem Index n gleich Null setzen, desgleichen auch b_0 und erhalten so für die Koeffizienten die Werte

(21) $$p_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cdot \cos n x \cdot dx,$$

die wegen $2\pi = h$ sich umformen zu

(22) $$p_n = \frac{2}{h} \int_0^{h} f(x) \cdot \cos n x \cdot dx.$$

Bei gegebener Anfangsverteilung des dfd. Stoffes, also gegebenem $s = f(x)$ zur Zeit $t = 0$ lassen sich alle Koeffizienten durch Integration finden. Hiermit erhalten wir als endgültige Lösung des Problems aus (17) und (22):

(23) $$s = \frac{2}{h} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 h^2}} \cos (2n+1) \frac{\pi x}{2h} \int_0^{h} f(x) \cos (2n+1) \frac{\pi x}{2h} dx.$$

(28) $$s = s_0 \frac{4}{\pi} \left(e^{-\frac{Dt}{16}} \cos \frac{x}{4} - \frac{1}{3} e^{-\frac{9Dt}{16}} \cos \frac{3x}{4} + \frac{1}{5} e^{-\frac{25Dt}{16}} \cos \frac{5x}{4} - \dots \right)$$

Wie man leicht sieht, geht die Reihe für $t = 0$ und $x = 0$ über in

(29) $$s = s_0 \frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots\right) = s_0,$$

denn nach Leibnitz ist

(30) $$\frac{\pi}{4} = 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots .$$

Ebenso leicht überzeugt man sich, daß man für $x = h$ und für $s = 0$ erhält.

Zur numerischen Auswertung[3]) setzen wir in (27)

(31) $$\begin{cases} s_0 = 1 \\ Dt = \vartheta \end{cases}$$

und erhalten daher

(32) $$s = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} \cos (2n+1) \frac{x}{4}$$

(siehe Tabelle I und Fig. 1).

[3]) Siehe Exponentialtabelle im Anhang.

B. Die Anfangskonzentration im Zylinder ist konstant.

a) Berechnung des Konzentrationsfeldes.

Zu einer bedeutenden Vereinfachung der Formel (23) gelangen wir, wenn wir den praktisch besonders wichtigen Fall in Betracht ziehen, in dem anfänglich die Konzentration im Df.zylinder überall die gleiche ist. Hiermit wird

(24) $$\begin{matrix} t = 0 \\ f(x) = s_0 = \text{konstant.} \end{matrix}$$

Dann gibt die Berechnung des Integrals von (23) wegen $h = 2\pi$

$$\int_0^{h} f(x) \cdot \cos (2n+1) \frac{\pi x}{2h} = s_0 \int_0^{2\pi} \cos \left(\frac{2n+1}{4}\right) x \cdot dx$$

(25) $$= s_0 \frac{4}{2n+1} \left[\sin (2n+1) \frac{\pi}{2} \right]_0^{2\pi} = s_0 \frac{4}{2n+1} (-1)^n.$$

Gleichung (23) geht also unter der Bedingung konstanter Anfangskonzentration über in

(26) $$s = s_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 h^2}} \cos (2n+1) \frac{\pi x}{2h}$$

oder in

(27) $$s = s_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 D t}{16}} \cos (2n+1) \frac{x}{4},$$

das in Reihe geschrieben lautet:

Da hierbei die Länge des Zylinders gleich 2π gesetzt ist, muß die Entfernung eines Querschnittes vom Boden im Winkelmaß angegeben werden.

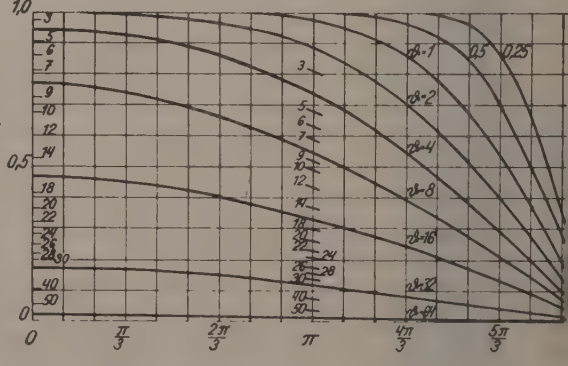


Fig. 1. Konzentrationsfeld, berechnet für Fall 4.

Tabelle I. Konzentrationsfeld berechnet für Fall 4.

l	0,0000	0,0555	0,1111	0,1667	0,2222	0,3333	0,5000
x	0	$\frac{\pi}{9}$	$\frac{2\pi}{9}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{9}$	$\frac{2\pi}{3}$	π
ϑ \ $\frac{x}{4}$	0°	5°	10°	15°	20°	30°	45°
0,25	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,5	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,997
1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,973
2	1,000	1,000	0,998	0,991	0,984	0,965	0,884
4	0,948	0,943	0,936	0,926	0,911	0,861	0,734
8	0,767	0,766	0,756	0,744	0,723	0,663	0,551
16	0,469	0,466	0,462	0,454	0,444	0,406	0,331
32	0,172	0,172	0,169	0,167	0,162	0,149	0,122
64	0,023	0,023	0,023	0,022	0,022	0,020	0,016

l	0,6667	0,7222	0,7778	0,8333	0,8889	0,9444	1,0000
x	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{13\pi}{9}$	$\frac{14\pi}{9}$	$\frac{5\pi}{3}$	$\frac{16\pi}{9}$	$\frac{17\pi}{9}$	2π
ϑ \ $\frac{x}{4}$	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°
0,25	0,999	0,987	0,962	0,864	0,635	0,376	0,000
0,5	0,965	0,920	0,846	0,705	0,502	0,273	0,000
1	0,864	0,783	0,673	0,539	0,377	0,196	0,000
2	0,706	0,618	0,503	0,397	0,273	0,139	0,000
4	0,540	0,464	0,382	0,289	0,195	0,098	0,000
8	0,392	0,331	0,267	0,204	0,136	0,069	0,000
16	0,234	0,199	0,160	0,121	0,082	0,041	0,000
32	0,087	0,073	0,059	0,045	0,031	0,015	0,000
64	0,012	0,010	0,008	0,006	0,004	0,002	0,000

Um aus einer experimentell gefundenen Konzentrationskurve den Df.koeffizient berechnen zu können, muß man der Kurve den richtigen ϑ-Wert zuordnen können. Zur genauen Interpolation sind die für die Endfläche ($x = 0$) und die Mitte ($x = \pi$) des Df.raumes geltenden s-Werte in kleineren ϑ-Stufen in nebenstehender Tabelle berechnet worden.

Tabelle II.

ϑ	$s_{x=0}$	$s_{x=\pi}$	ϑ	$s_{x=0}$	$s_{x=\pi}$
3	0,979	0,803	18	0,414	0,293
4	946	734	20	365	258
5	906	677	22	323	228
6	861	629	24	284	201
7	814	587	26	251	177
8	767	551	28	221	157
9	724	515	30	196	138
10	679	491	32	172	122
12	602	425	40	104	074
14	530	365	50	056	040
16	468	331	64	023	016

Einströmen in einen einseitig offenen Df.raum.

Bisher nahmen wir an, daß aus einem Zylinder mit der Anfangskonzentration s_0 Substanz herausdiffundierte (32) (Fig. 2 u. 3 auf Seite 60).

Verfolgen wir das Einströmen diffundierender Substanz in einen leeren Zylinder, so haben wir das Diagramm Fig. 3 umzukehren (Fig. 4). Mathematisch liegt die Sache so: Durch Rechts-Links-Vertauschung wird

$$\xi = 2\pi - x \quad \text{und somit} \quad \cos\left[(2n+1)\frac{\pi}{2} - (2n+1)\frac{\xi}{4}\right] = (-1)^n \cdot \sin(2n+1)\frac{\xi}{4}$$

und durch Oben-Unten-Vertauschung

$$\sigma = 1 - s, \tag{33}$$

so daß aus (32) folgt:

$$\sigma = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{1}{2n+1}e^{-\frac{(2n+1)^2\vartheta}{16}}\sin(2n+1)\frac{\xi}{4}. \tag{34}$$

b) Berechnung ähnlicher Felder.

Wir haben das Konzentrationsfeld betrachtet, dessen Parameter s_0, h, D, t waren.

Ein zweites Konzentrationsfeld, dessen Parameter durch die Gleichungen

$$\begin{cases} s' = k \cdot s_0 \\ h' = l \cdot h \\ D' = m \cdot D \\ t' = n \cdot t \end{cases} \tag{35}$$

mit denen des ersten Feldes verbunden sind, ist dem ersten Feld ähnlich[4]), da in der Sprache

[4]) Geometrisch ähnlich sind Körper, deren Dimensionen alle durch ein und denselben Faktor gedehnt

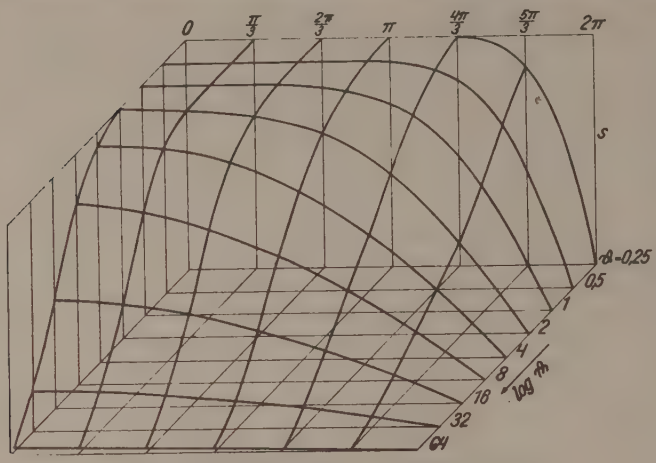


Fig. 2. Die zeitliche Folge der ϑ-Kurven im Fall 4.

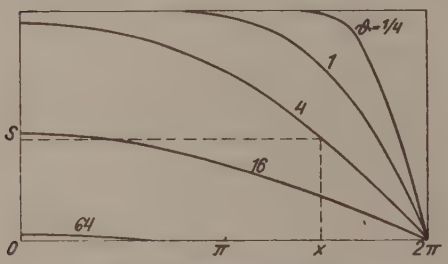


Fig. 3. Ausströmen im Fall 4.

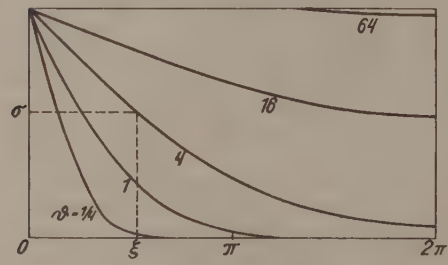


Fig. 4. Einströmen im Fall 4.

der Geometrie die einzelnen Bestimmungsstücke um ein Vielfaches gedehnt sind. Nach dem Prinzip der Ähnlichkeit könnten wir den Zusammenhang der Größen in beiden Feldern auffinden. Jedoch kommen wir einfacher zum Ziel, wenn wir die Differentialgleichung (1) im gestrichenen Feld anschreiben

$$\frac{\partial s'}{\partial t'} = D' \frac{\partial^2 s'}{\partial h'^2}$$

(36)

$$\frac{k \cdot \partial s}{n \cdot \partial t} = m D \frac{k \partial^2 s}{l^2 \partial h^2}.$$

Dividieren wir diese Gleichung durch (1), so ergibt sich sofort, daß beide Felder vollständig ähnlich werden, wenn die Beziehung

$$1 = \frac{nm}{l^2} \qquad (37)$$

erfüllt ist.

Das Konzentrationsfeld ist also nicht durch die Parameter im einzelnen bestimmt, sondern von ihrer Zusammenfassung im Ausdruck (37).

Rechnen wir mit dem Produkt $Dt = \vartheta$, so wird $D't' = \vartheta' = nm$, was mit (37) identisch ist.

Im Ausdruck (37) kommt k, der Faktor der Konzentrationsänderung, nicht vor. Das heißt aber: k darf ganz willkürlich gewählt werden, es muß nur für das ganze Feld gelten. Ja, darüber hinaus kann s noch additiv vermehrt werden, z. B. $s' = k \cdot s_0 + s_1$, denn wenn wir differenzieren, so bleibt s_1 ohne Einfluß auf das Resultat.

Trivial gesprochen, bedeutet dies physikalisch: Ich nehme einen Zylinder, 10fach normal in bezug auf die dfd. Substanz, und einen gleich großen zweiten, 0,1fach normal; wenn im Df.-versuch nach einer gewissen Zeit die Konzentration im ersten Zylinder in einem bestimmten Punkt auf 2fach normal gesunken ist, dann wird sie im analogen Punkt im zweiten Zylinder auch auf den fünften Teil, nämlich auf 0,02normal gesunken sein. Obwohl im ersten Zylinder der Massentransport in jedem Querschnitt hundertmal größer war, so kommt es eben auf diesen gar nicht an, sondern nur auf das Verhältnis der jeweiligen Konzentration zur anfangs vorhandenen.

α) Methodik und Versuche mit Kieselgel[5]).

Die ursprünglich mit dieser Arbeit verbundene Absicht war, die Df. in erstarrten Kieselsolen zu studieren. Die Df.koeffizienten der Literatur wurden in (wässerigen) Lösungen gemessen, jedoch war vorauszusehen, daß die Df. in einem Kieselgel mit 10 Proz. SiO_2 und 90 Proz. Wasser mit ähnlicher Geschwindigkeit wie in Wasser vor sich gehen werden, wenn man bedenkt, daß in einem derartigen Gel 30 Moleküle Wasser auf nur 1 Si kommen.

werden; analog sollten auch wir hier nur dann von ähnlichen Feldern sprechen, wenn $k = l = m = n$ ist. Sind diese vier Faktoren nicht alle gleich, so sind die beiden Felder geometrisch affin und sollten nicht ähnlich genannt werden. Da sich aber die ungenaue Ausdrucksweise in anderen Fällen mehr oder weniger eingebürgert hat, so mag es dabei bleiben.

[5]) Unter Kieselgel versteht man jetzt gewöhnlich das in der Gastrocknungstechnik in größtem Maßstab gebrauchte feinporige gekörnte Produkt mit einigen Prozenten Wassergehalt. In dieser Arbeit bedeutet aber das Wort Kieselgel stets das erstarrte Sol.

Gegenüber den Df.versuchen mit Flüssigkeiten bringt die Arbeit mit formbeständigen Gelen mancherlei Vorteile mit sich: Erschütterungen oder thermische Einflüsse können keine Strömungen hervorrufen, die immer einen zu großen Df.koeffizienten vortäuschen; die geometrische Gestalt eines festen Körpers ist wohldefiniert, wogegen in Flüssigkeitssäulen zumindest die obere Begrenzung durch Kapillarität niemals ganz eben ist; auch ist das Aufbringen und Trennen der verschiedenen Flüssigkeitsschichten zu Anfang und zu Ende des Versuches eine mißliche Angelegenheit, die auch durch ihre Langwierigkeit die genaue Erfassung der Zeit erschwert. Alle diese Einwände gelten allerdings nicht, wenn man sich einer komplizierten Spezialapparatur bedienen würde, wie sie z. B. E. Cohen und H. R. Bruins[6]) beschreiben und die außerordentlich genaue Werte (Bestimmung von D mit 0,15 Proz.) liefert.

Das Arbeiten mit erstarrten Kieselgelen ist jedoch auch mit einem wesentlichen Nachteil verbunden, da man infolge der mangelnden optischen Homogenität der Gallerte keine optischen Methoden zur Konzentrationsbestimmung verwenden kann. Kontinuierliche Beobachtung ist also ausgeschlossen, und die Messungen können erst nach Unterbrechung des Df.versuches ausgeführt werden.

Die zu den Df.versuchen verwendeten Kieselgelzylinder wurden aus Wasserglas und Schwefelsäure hergestellt. Zu diesem Zweck wurden 25 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,0613/23° mit einer Wasserglaslösung vom spezifischen Gewicht 1,1773/23° nahezu neutralisiert. Diese noch flüssige Lösung wurde in Reagenzgläser mit abgesprengtem Boden abgefüllt, die durch Gummistopfen verschlossen waren, und drei Tage stehengelassen. Die Erstarrungszeit des Kieselsols ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Kubikzentimeter Zugabe an Wasserglaslösung spez. Gewicht 1,1773/23° zu 25 ccm verd. Schwefelsäure spez. Gewicht 1,0613/23°	p_H/18°	Erstarrungszeit Minuten
27,00	2,73	960
28,00	3,09	600
28,50	3,16	410
29,00	3,42	240
29,15	4,53	19
29,30	5,56	2
29,50	5,97	sofort

[6]) E. Cohen und H. R. Bruins, Z. physik. Chem. 103, 349 (1923).

Die Zylinder wurden aus einer Kieselsollösung von $p_H = 3,4$ hergestellt. Nach dreitägigem Stehen wurden sie mittels eines Stempels mit Gummistopfen herausgepreßt und eine Woche lang in fließendem Wasser sulfatfrei gewaschen. Hierbei nahm ihre mechanische Festigkeit und Elastizität zu. Die Stäbchen wurden durch Rollen auf glattem Filtrierpapier getrocknet und dann in eine Lösung des dfd.Stoffes gelegt, wozu in vorliegender Arbeit vorwiegend Natriumbichromat benutzt wurde. Unter öfterem Wechsel der Lösung nehmen sie im Laufe von einigen Wochen eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung an.

Um den Fall 4 (Df. aus einem masseerfüllten Zylinder konst. Konzentration, dessen Ende dauernd auf der Konzentration $s = 0$ gehalten wird) zu realisieren, bediente ich mich der in Fig. 5 in Teil I gezeichneten einfachen Einrichtung. Der Zylinder Z wird auf optische Homogenität untersucht, mit einem weichen Tuchstreifen umschlungen und zwischen den Hälften des Korkes K befestigt, der auf Xylol schwimmt. Nadeln verhindern, daß sich der Kork an der Glaswandung festsetzt. Das untere Ende des Stäbchens taucht in Wasser ein, wobei durch die Meniskusbildung nur die Endfläche berührt wird. Durch öfteren Wasserwechsel hält man die Konzentration an der Endfläche praktisch auf Null. Das Ganze steht in einer Glaswanne, die durch die Wasserumwälzung eines Höppler-Thermostaten auf $20,00 \pm 0,04°$ gehalten wird.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Zylinderstäbchen in die Rille eines Paraffinbettchens gelegt und mit einer in einen Hebelarm eingespannten Rasierklinge zerschnitten, worauf die einzelnen Teilchen sofort in Wägegläsern gewogen wurden. Die Länge der Zylinderteilchen ließ sich durch Ausmessen der Schnittspuren im Paraffin messen. Wichtig ist, daß man sofort mit der Zerteilung desjenigen Endes beginnt, das an Wasser angrenzte, da der Konzentrationsausgleich durch Df. um so mehr den im Versuch erhaltenen Endzustand verändern wird, je steiler die Konzentrationskurven verlaufen (Fig. 1).

Zur Analyse wurden die Zylinderteilchen in einem Erlenmeyer-Kolben mit 20 ccm dest. Wasser und 2,5 ccm verdünnter Natronlauge (1 + 9) bis zur Lösung des Kieselgels erwärmt. Dann wurde gekühlt und der Reihe nach 100 ccm dest. Wasser, 10 ccm verdünnte Salzsäure (1 + 1) und 10 ccm Kaliumjodidlösung (1 + 9) zugegeben, worauf das Chromat in üblicher Weise mit $\frac{N}{10}$-Thiosulfatlösung bestimmt wird.

1 ccm $\frac{N}{10}$ — Thiosulfatlösung = 4,366 mg $Na_2Cr_2O_7$
= 4,967 mg $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$.

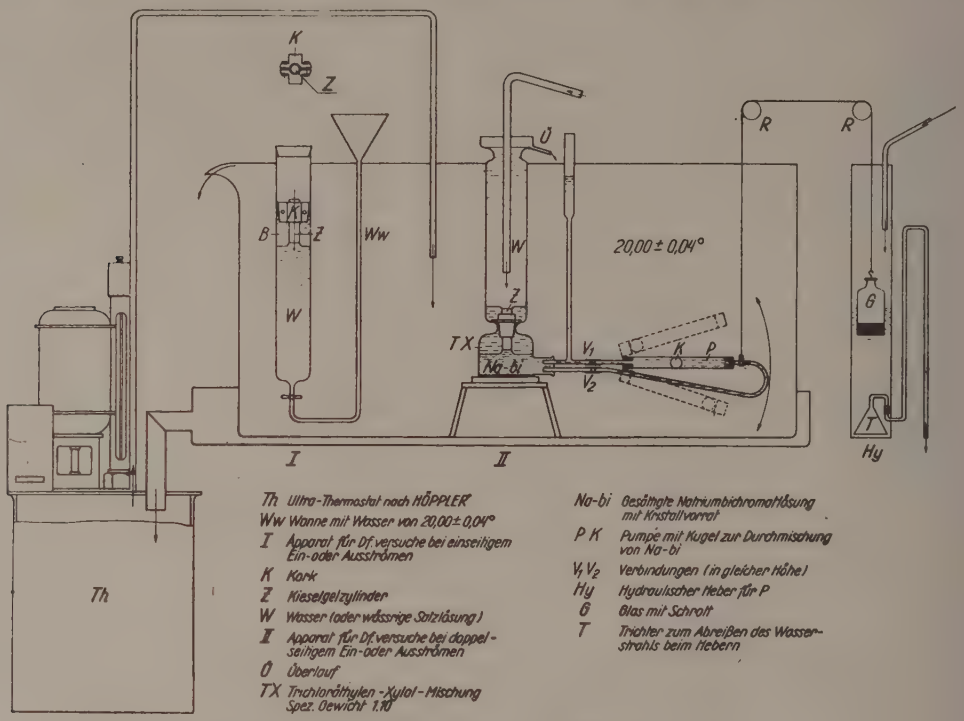


Fig. 5. Experimentelle Einrichtung zu Diffusionsversuchen.

Um die Konzentration g Natriumbichromat pro 1 ccm Substanz zu erhalten, ist noch die Kenntnis des spezifischen Gewichtes eines mit Natriumbichromatlösung durchtränkten Kieselgels notwendig. Aus dem analytisch gefundenen Wert g Natriumbichromat/1 g Substanz kann aus dem Diagramm in Fig. 6 sofort das spezifische Gewicht abgelesen werden.

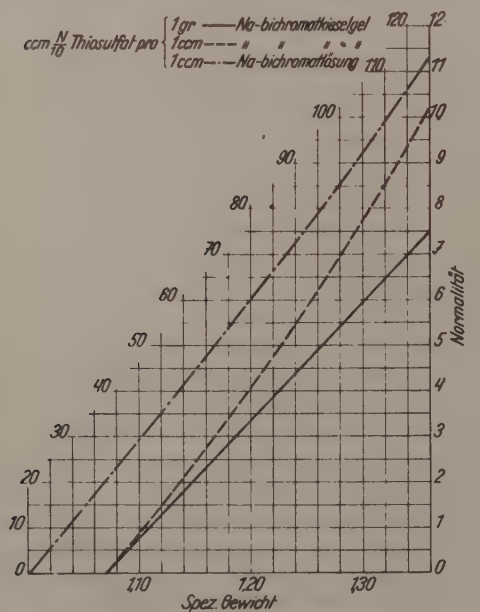


Fig. 6. Spezifisches Gewicht von natriumbichromatbeladenem Kieselgel.

Zur Aufstellung dieser Tafel wurden Zylinderstäbchen mehrere Wochen lang in verschiedene Bichromatlösungen gelegt. Das spezifische Gewicht wurde mit der Mohr- und Westphalschen Waage bestimmt. Hierzu wurde der Senkkörper durch einen Nickeldraht ersetzt, an dem eine Drahtspirale hing, welche die Zylinderstückchen aufnahm. Wegen des Fortfalls des Senkkörpers mußte für alle Wägungen ein Taragewicht improvisiert werden, das aber, da es sich durchwegs um Differenzwägungen handelte, nicht in die Wägungen einging.

Für eine Bestimmung waren vier Daten erforderlich:

Gewicht des leeren Gehänges in Luft = l
Gewicht des leeren Gehänges in Benzol = b
Gewicht des Gehänges mit Substanz in Luft = L
Gewicht des Gehänges mit Substanz in Benzol = B.

Das spezifische Gewicht ist dann

$$d = \frac{(l - L)\,\delta}{l - b + B - L},$$

wobei für die Dichte des Benzols $\delta = 0{,}880$ einzusetzen ist. Für natriumbichromatgetränkte Kieselgele wurde gefunden:

Tabelle III.

Spez. Gewicht	Einwaage g	gef./ccm $\frac{N}{10}$-Thiosulfat	ber. ccm $\frac{N}{10}$-Thiosulfat auf 1 g	ber. ccm $\frac{N}{10}$-Thiosulfat auf 1 ccm
1,070	reines Kieselgel			
1,095	0,6352	5,62	8,85	9,70
1,116	0,3725	5,93	15,92	17,70
1,222	0,5806	23,45	40,40	49,50
1,275	0,4765	25,18	52,80	67,40

β) Diffusionsversuche mit Kieselgel.

Versuch 1: Ein Kieselgelstäbchen von 12 mm Durchmesser wurde in eine etwa 10normale Natriumbichromatlösung gelegt. Nach einigen Wochen wurde ein Teil des Stäbchens analysiert (Tabelle IV, in den ersten zwei Zeilen), der Rest zu einem Df.versuch nach Fig. 5 (links) verwandt.

Nach den Analysenergebnissen wurden die Konzentrationen der einzelnen Zonen in ein Diagramm eingezeichnet (Fig. 9, Kurve A, daneben die benachbarten Kurven $\vartheta = 4$ und 8). Der ϑ-Wert der Konzentrationskurve wurde nach Tabelle II ermittelt.

Da die Werte in Fig. 1 und den Tabellen I und II für einen $2\pi = 6{,}28$ cm langen Zylinder gelten, ergibt sich die leichte Umrechnung nach dem Schema:

	Df.raum nach Fig. 1 und Tabelle I und II	Df.raum im Versuch, Tabelle IV
Länge	6,28 cm	5,47 cm
beobachtet	7,25	—
Zeit beobachtet	—	7,77 Tage

Da $\frac{\vartheta_1}{l_1^2} = \frac{\vartheta_2}{l_2^2}$ sein muß ($\vartheta = D\,t$), so wird

$$D = \frac{\vartheta\, l^2}{t \cdot 4\,\pi^2} = 0{,}706.$$

Versuch 2: Ursprüngliche Konzentrationen 9,30normales Natriumbichromat, Länge 6,20 cm, Dauer 912 Stunden = 38,0 Tage, Kurve 1 in Fig. 9, ϑ beob. = 28,25, daneben die Kurven mit $\vartheta = 16$ und 32.

$s_{x=0} = 2{,}03$ normal $D = 0{,}725$

Tabelle IV.

Fall 1. Einseitige Diffusion aus einem Kieselgelzylinder konstanter Anfangskonzentration gegen Wasser. Versuchsdauer: 186,25 Stunden = 7,77 Tage; Länge: 54,7 mm; Temperatur: 20,00 ± 0,04°; ϑ*gef. 7,25; Dgef. 0,706; Dfd.Substanz: $Na_2Cr_2O_7$.

Zone mm	Zonenmittelpunkt gef.	Zonenmittelpunkt umgerechnet auf 0—180	Zonenmittelpunkt umgerechnet auf 180—0	Gewicht g	ccm $\frac{N}{10}$-Thio gef.	ccm $\frac{N}{10}$-Thio auf 1 g ber.	Spez. Gew. nach Diagramm Fig. 6	ccm $\frac{N}{10}$-Thio auf 1 ccm ber.	Normalität	Proz. (9,64 = 100 %)
—	—	—	—	0,8002	55,60	70,8	1,36	96,4	9,64	100,0 *)
—	—	—	—	0,5506	38,90	70,8	1,36	96,4	9,64	100,0 *)
54,7—52,7	53,7	3	177	0,2572	0,30	1,17	1,08	1,26	0,126	1,3
52,7—49,9	51,8	10	170	0,3616	1,47	4,18	1,09	4,56	0,456	4,7
49,9—47,1	48,5	20	160	0,3750	3,58	9,55	1,11	10,60	1,06	11,0
47,1—44,2	45,7	30	150	0,3935	6,04	15,35	1,13	17,35	1,735	18,0
44,2—41,7	43,0	39	141	0,3795	7,95	20,95	1,15	24,1	2,41	25,0
41,7—38,1	39,9	49	131	0,4666	12,23	26,20	1,17	30,6	3,06	31,7
38,1—35,7	36,8	59	121	0,3760	11,55	30,70	1,19	36,5	3,65	37,9
35,7—32,3	34,0	68	112	0,4384	15,40	35,20	1,21	42,6	4,26	44,2
32,3—30,0	31,2	77	103	0,3401	13,59	39,95	1,22	48,7	4,87	50,5
30,0—27,2	28,6	86	94	0,3797	16,07	42,30	1,23	52,1	5,21	54,0
27,2—24,1	25,6	96	84	0,4544	20,37	44,8	1,24	55,6	5,56	57,7
24,1—21,3	22,7	105	75	0,4096	19,46	47,9	1,26	60,4	6,04	62,6
21,3—17,8	19,8	115	65	0,5401	27,50	50,9	1,27	64,6	6,46	67,0
17,8—15,2	16,5	126	54	0,3904	20,82	53,4	1,28	68,4	6,84	71,0
15,2—12,4	13,8	135	45	0,4774	26,20	54,8	1,28	70,3	7,03	73,0
12,4— 8,8	10,6	145	35	0,5536	31,35	56,6	1,29	73,1	7,31	75,8
8,8— 4,7	6,7	158	22	0,6415	37,05	57,7	1,30	75,0	7,50	77,8
4,7— 0,0	2,4	172	8	0,6285	37,02	58,9	1,30	76,6	7,66	79,5

*) Probeteile von dem ursprünglichen Zylinder.

Diskussion der Versuche: In allen Versuchen wurde $D = f(\vartheta)$ aus der Restkonzentration am geschlossenen Ende des Df.raumes bestimmt, also aus der Stelle höchster Konzentration. Da D selbst konzentrationsabhängig ist (in verdünnter Lösung ist die Df.geschwindigkeit höher), ergibt sich aus Versuch 1 bei einer Konzentration von 7,66normal eine geringere Df.geschwindigkeit als in Versuch 2, in welchem die Konzentration bis auf 2,03normal gesunken war. Auch geht bei

jedem Versuch, bei dem die Anfangskonzentration hoch war, bei dem sich also starke Konzentrationsunterschiede innerhalb des Df.raumes ausbilden können, die Df. am offenen Ende merklich schneller vor sich, so daß dort die Kurven gegenüber den berechneten Kurven tiefer liegen.

Zur experimentellen Bestimmung von $D = f(s, x, t, h)$ ist folgendes zu sagen:

Zu s: Diese Größe wird aus Wägungen, einer chemischen Bestimmung sowie einer Zuordnung des spezifischen Gewichtes erhalten. Der zu erwartende Fehler ist weniger ein relativer, d. h. von der Größe von s abhängig, als vielmehr ein absoluter.

Zu x: Die Längenmessung am untersuchten Zylinderabschnitt kann mit einer Genauigkeit von 1 Milli-Proz. der Gesamtlänge geschehen. Wesentlich ist, daß die Konzentration innerhalb des Abschnittes möglichst gleichförmig ist, weshalb man am besten die Konzentrationsbestimmung am geschlossenen Ende des Zylinders ausführt. Wie man aus Fig. 1 erkennt, münden die Konzentrationslinien horizontal in die Ordinate $x = 0$ ein.

Zu t: Die Zeitmessung erfolgt infolge der langen Versuchsdauer und bei schnellem Verarbeiten der Teilchen mit einem relativen Fehler von unter 0,05 Proz.

Um der Konzentrationskurve das richtige ϑ zuordnen zu können, wird man am günstigsten verfahren, wenn man die Versuchsdauer so einrichtet, daß $\frac{ds}{d\vartheta}$ für $x = 0$ ein Maximum wird, was durch

$$\frac{d^2 s}{d\vartheta^2} = \frac{D}{64\pi} \sum_0^\infty (-1)^n (2n+1)^3 \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} = 0 \quad (38)$$

oder, wenn $e^{-\frac{\vartheta}{2}} = x$ gesetzt wird,

$$0 = 1 + \sum_1^\infty (-1)^n (2n+1)^3 x^{2n+1}$$

ausgedrückt wird.

Bei Berücksichtigung der beiden ersten Glieder erhält man $\vartheta = 6{,}6$ und $s = 0{,}8$. Zur genauen Bestimmung von D wird man also die Versuchsdauer so einrichten, daß man eine Konzentrationskurve (Fig. 1) erhält, die zwischen $\vartheta = 6$ und $\vartheta = 7$ liegt, wobei sich die Konzentration am Boden um etwa 20 Proz. vermindert hat.

Zu h: Der relative Fehler der Längenmessung mag um 1 Milli-Proz. liegen.

Zu D: Der Df.koeffizient ist abhängig von Temperaturänderungen (praktisch ausgeschaltet durch Thermostat) und Konzentration, daher sind zur exakten Ermittlung von D geringe Konzentrationsdifferenzen anzustreben. Die Df.geschwindigkeit nimmt bei zunehmender Verdünnung zu. Der dfd. Stoff wird also am offenen Ende des Zylinders schneller wegdiffundieren und weniger rasch vom Boden nachgeliefert werden. Jedoch ist bei Nichtelektrolyten die Konzentrationsabhängigkeit unbedeutend.

Andere Fehlermöglichkeiten sind nicht leicht quantitativ abzuschätzen, doch bleiben sie nach meinen Beobachtungen sicherlich in sehr engen Grenzen. Es kommen in Frage: Inhomogenitäten (Sprünge) im Gelzylinder, die der Betrachtung entgangen sind (würden aber, da stets mit Wasser gefüllt, keinen besonderen Fehler verursachen); Querschnittsänderungen durch geringe Schrumpfungen; Aufsteigen der wässerigen Lösung an der Mantelfläche des Zylinders, die aber bei sorgfältiger Arbeit leicht verhindert werden kann.

γ) Versuche mit dem hydraulischen Modell[7]).

Ausströmen (nach Fig. 1 und 3): Man füllt die Röhren bis zum Niveau 1 auf; A_0 und $A_{2\pi}$ bleiben verschlossen, jedoch darf unter den Stopfen keine Luft sein. H wird geschlossen und sodann der Stopfen beim Auslauf $A_{2\pi}$ entfernt. Die Kurve, die die gleichzeitige Niveauhöhe aller Röhren verbindet, entspricht den ϑ-Kurven in Fig. 1.

Mit einer Glyzerin—Wasser-Mischung vom spezifischen Gewicht 1,1465/20° und einer Viskosität von 9,38 cP/20° nahm der Modellversuch folgenden Verlauf:

ϑ	Zeit in Sekunden
1	9,6
2	19,5
4	39
8	79
16	160
32	328
64	652

Die Photographie[8]) zeigt den Modellversuch im Moment $\vartheta \simeq 5$.

Einströmen (nach Fig. 4): Das Modell ist bis Niveau 0 gefüllt, A_0, $A_{2\pi}$ und H sind geschlossen. In der Zuleitung vom Niveaugefäß zur Röhre 2π darf keine Luft sein. H wird geöffnet.

ϑ	Zeit in Sekunden
0,5	5,8
1	10,5
2	20,5
4	41
8	82
16	168
32	332

Die kleine systematisch auftretende Zeitdifferenz zwischen Ein- und Ausströmen erklärt sich wohl durch die Rohrbenetzung, die das Füllen der leeren Röhren und das Leerlaufen der vollen verzögert.

[7]) Siehe Teil I.
[8]) Siehe Teil I, Fig. 2b.

c) Folgende weitere Fragen können durch die Gleichung (23) beantwortet werden:

Welche Masse diffundiert durch einen Querschnitt im Bodenabstand x während der Zeit $t = 0$ bis t?

aa) Allgemeine Lösung:

Für den Querschnitt 1 ist

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi D}{h^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} (2n+1)\, e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{16}} \left[\sin (2n+1) \frac{\pi x}{2h}\right]_0^h \int f(x) \cdot \cos (2n+1) \frac{\pi x}{2h} \cdot dx. \tag{40}$$

bb) Spezielle Lösung für gleichmäßige Anfangskonzentration:

Wenn die Integrale nach (25) bestimmt werden und $h = 2\pi$ gesetzt wird, wird nach (27)

$$\frac{dm}{dt} = \frac{s_0 D}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n e^{-\frac{(2n+1)^2 D t}{16}} \sin (2n+1) \frac{x}{4}, \tag{41}$$

woraus sich die in der Zeit 0 bis t diffundierte Masse, die durch den Querschnitt bei x hindurchtritt, berechnet zu

$$m = \frac{16 s_0}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}}\right) \sin (2n+1) \frac{x}{4} \tag{42}$$

cc) Wieviel Masse ist aus dem Df.raum von $t = 0$ bis t hinausdiffundiert?

Verlegen wir den Querschnitt an das offene Ende des Df.raumes, so haben wir $x = 2\pi$ zu setzen und erhalten so die ganze bis zur Zeit t aus dem Raum verschwundene Masse[10]):

$$m = s_0 \frac{16}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}}\right). \tag{43}$$

Bei $t = \infty$ muß aus dem Df.raum die ganze anfänglich enthaltene Masse M verschwunden sein; M ist aber gleich der gleichförmigen Anfangskonzentration s_0 mal der Länge des Df.-raumes ($h = 2\pi$):

$$M = 2\pi s_0. \tag{44}$$

Andererseits wird nach (67) für $t = \infty$

$$M = s_0 \frac{16}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2}. \tag{45}$$

Die Bestätigung der Gleichungen ergibt sich aus der Gleichsetzung von (43) und (44), wonach man erhält:

$$\frac{\pi^2}{8} = \frac{1}{1} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \cdots. \tag{46}$$

Im übrigen kann man bei der numerischen Auswertung von (43) mit Vorteil von (45) Gebrauch machen:

$$\frac{m}{M} = \frac{8}{\pi^2} \left(\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} \right) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}}. \tag{47}$$

Die Fig. 7 zeigt den Verlauf der Massenbewegung.

$$\frac{dm}{dt} = -D \frac{\partial s}{\partial x}. \tag{39}$$

Der Ausdruck ist negativ zu nehmen, da die Strömungsrichtung entgegengesetzt ist der Richtung, in der $\frac{ds}{dx}$ zunimmt.

Differenzierung von (23) nach t gibt[9]):

dd) Welche Menge des diffundierten Stoffes ist zur Zeit t noch im Df.raum enthalten?

$$\mu = \int_0^x s \cdot dx. \tag{48}$$

Mit Benutzung der Gleichung (27) ist

$$\mu = s_0 \frac{16}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}} \cdot \sin (2n+1) \frac{x}{4}. \tag{49}$$

Erstreckt man das Integral über den gesamten Raum ($x = 2\pi$), so wird

$$\mu = s_0 \frac{16}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{16}}. \tag{50}$$

Aus (43) und (50) ergibt sich das selbstverständliche Resultat

$$m + \mu = M. \tag{51}$$

δ) Versuche mit Kieselgel.

Ein 5,13 cm langer Zylinder von konst. Konzentration an Natriumbichromat wurde im Df.-schiff nach Fig. 5 (links) mit einem Ende gegen 500 ccm Wasser diffundieren gelassen. Das Wasser wurde nach je 24 Stunden titriert und erneuert. Der Verbrauch war: 9,26; 4,01; 3,08; 2,85 ccm, insgesamt also 19,20 ccm 0,1 normales Thiosulfat. Da der restliche Inhalt des Zylinders nach 4 Tagen 34,30 ccm verbrauchte, entsprach der Gesamtinhalt des Zylinders zu Beginn 53,50 ccm 0,1 normalem Thiosulfat. Die absolute Menge Natriumbichromat oder die Normalität des Zylinders selbst spielt keine Rolle, da wir nur das prozentuale Verhältnis der ausgetretenen zur anfänglich vorhandenen Masse betrachten.

[9]) Die Fourier-Integrale sind Konstanten.

[10]) Man beachte, daß $(-1)^n \cdot (-1)^n = 1$ ist.

$M = m + \mu = 53{,}30$ ccm Thiosulfat.

t Tage	ϑ	m	μ	$\frac{100\ m}{M}$ gef.	$\frac{100\ m}{M}$ ber.
0	0,00	0,00	53,50	0,0	0,0
1	1,06	9,26	44,24	17,3	19,0
2	2,12	13,27	40,23	24,8	26,0
3	3,18	16,35	37,15	30,6	30,8
4	4,24	19,20	34,30	35,9	37,2
∞	(∞)	(53,5)	(0,00)	100,0	(100,0)

ε) Versuche mit dem hydraulischen Modell.

Dieselbe Flüssigkeitsfüllung wie in γ), ϑ entspricht also 10 Sekunden.

Das Modell wird bis Niveau 1 gefüllt, A_0 und H verschlossen und die aus $A_{2\pi}$ auslaufende Flüssigkeit gemessen. Das gesamte Volumen aller Röhren zwischen Niveau 0 bis 1 beträgt 104 ccm.

t Sek.	ϑ	gef. ccm	gef. %	ber. %
0	0	0	0	0
20	2	29	28	25,4
40	4	40	38,5	35,9
80	8	53	51	50,7
160	16	74	71	70,2
320	32	92	88,5	88,2
640	64	101	97	98,4
∞	∞	104	100	100

* * C.

ζ) Um den Diffusionskoeffizienten zu finden, nimmt man ein Gelstäbchen von l cm Länge, das mit dfd. Substanz getränkt ist, und läßt dieses nach Fig. 5, wie in Teil I dargestellt, gegen Wasser diffundieren. Nach t Tagen zerlegt man das Stäbchen und bestimmt die Konzentrationen in den einzelnen Zonen, wobei man nach dem Schema von Tabelle IV verfährt. Zur Umrechnung von Gewichtsprozenten in Volumprozente (Normalitäten) ist es jedoch notwendig, durch spezielle Versuche das spezifische Gewicht von imbibiertem Gel festzustellen und eine Tafel nach Fig. 6 aufzustellen.

Die analytisch bestimmten Normalitäten der einzelnen Zonen trägt man in ein transparentes Millimeterpapier von 90×50 mm ein, wozu die Stäbchenlänge auf 90 mm und die Anfangskonzentration auf 50 mm umgerechnet wird. Man verbindet die Punkte durch eine ausgleichende Kurve. Sodann bringt man das Diagramm mit Fig. 1 zur Deckung und bestimmt am linken Rand und in der Mitte den ϑ-Wert der gefundenen Konzentrationskurve, eventuell durch Interpolation. Daraus ergibt sich der Df.koeffizient nach

$$D = \frac{\vartheta\, l^2}{4\,\pi^2\, t}.$$

η) Um bei bekanntem Df.koeffizienten den Ablauf eines Df.vorganges zu berechnen, verfährt man wie folgt:

Gegeben ist: D = Diffusionskoeffizient,
l = Länge des Df.raumes (Zylinders) in Zentimeter,
s_0 = Anfangskonzentration im Df.raum,
s_k = konst. Konzentration der Lösung, in die die offene Endfläche des Zylinders eintaucht. (Im Falle Wasser wird $s_k = 0$.)

Gesucht ist: s_x = Konzentration im Querschnitt an der Stelle x nach t Tagen, wobei
x = Abstand vom geschlossenen Ende des Df.raumes in Zentimeter.

Man bildet[11])

$$e = \frac{90\,x}{l}$$

und

$$\vartheta = 39{,}48\,\frac{D\,t}{l^2}.$$

Darauf nimmt man Fig. 1 zur Hand und errichtet in e Millimeter Entfernung vom linken Rand eine senkrechte Linie und bestimmt auf dieser den Schnittpunkt mit der ϑ-Kurve.

Zur Interpolation des richtigen ϑ-Wertes dienen die in Fig. 1 am linken Rand und in der Mitte angeschriebenen ϑ-Werte. Der Abstand des Schnittpunktes von dem unteren Ende der Senkrechten betrage y Millimeter.

Dann wird

$$s_x = 0{,}02\ y\ (s_0 - s_k).$$

Beispiel: Ein Kieselgelzylinder von 83,5 mm Länge ist in bezug auf das diffundierende Natriumbichromat 8,74normal. Sein offenes Ende taucht in eine große Menge von 1,32normaler Natriumbichromatlösung. — Es soll die Konzentration berechnet werden, die sich in einem Querschnitt in 17,5 mm Abstand von der geschlossenen Endfläche nach 7 Tagen und 6 Stunden einstellt. $D = 0{,}706$ ist bekannt.

$$e = \frac{90 \cdot 1{,}75}{8{,}35} = 18{,}8$$

$$\vartheta = 39{,}48\,\frac{0{,}706 \cdot 7{,}25}{8{,}35^2} = 2{,}90$$

y ergibt sich aus Fig. 1 zu 47,7 mm

$$s_x = 0{,}02 \cdot 47{,}7\ (8{,}74 - 1{,}32) = 7{,}08\ \text{normal}.$$

[11]) Diese Formel ergibt sich aus Gleichung (35) bis (37). Der Zahlenwert 39,48 ist gleich $4\,\pi^2$.

ϑ) Zur Lösung der Df.aufgaben durch das hydraulische Modell ist folgendes zu sagen:

Eichung: Jedes Modell wird zunächst einmal geeicht werden müssen. Zu diesem Zweck wird Fig. 1 am besten in vierfach linearer Vergrößerung, wie in Teil I beschrieben, hinter den Röhren befestigt. Man füllt das Modell bis Niveau 1, nimmt den Stopfen bei $A_{2\pi}$ weg und mißt die Zeit, bis sich das Niveau in den Röhren mit einer ϑ'-Kurve deckt. Sind hierzu t' Sekunden erforderlich, so ist $\frac{t'}{\vartheta'}$ der ϑ-Wert des Apparates für die betreffende Füllung der Viskosität η'-Zentipoisen. Zweckmäßig arbeitet man mit einer Flüssigkeitsfüllung von solcher Viskosität, daß der ϑ-Wert eine runde Zahl, z. B. 10 wird, d. h., daß sich die Niveauhöhen in den Röhren nach 10 Sekunden mit der Kurve $\vartheta = 1$ decken. Im allgemeinen wird die gewählte Flüssigkeit von der Viskosität η' diese Forderung nicht erfüllen. Um einen ϑ-Wert von 10 Sekunden zu erhalten, hat man sie auf die Viskosität von

$$\eta_{10} = \frac{10\,\eta'}{t'} \text{ cP}$$

durch Zumischen anderer Komponenten zu bringen.

Lösung von Aufgaben: Es wird nach dem vorhergehenden angenommen, daß durch passende Wahl der Füllung der ϑ-Wert des Modells auf 10 Sekunden eingestellt wurde. Das Diagramm nach Fig. 1 soll auf das Ausmaß 360 mal 200 mm vergrößert werden. Dieses Format wird auch im folgenden stets vorausgesetzt.

Die Aufgabestellung sei die gleiche wie in η). Man bildet

$$g = \frac{360\,x}{l} \text{ mm}$$

und

$$T = 394{,}8\,\frac{D\,t}{l^2} \text{ Sek.}$$

Man errichtet in g Millimeter Entfernung von der linken Röhre eine Senkrechte. Man füllt das Modell bei geschlossenem Ausfluß A_0, $A_{2\pi}$ bis Niveau 1, schließt H und beginnt den Versuch, indem man $A_{2\pi}$ öffnet.

Nach T Sekunden hat sich der gesuchte Zustand eingestellt, und in diesem Moment mißt man die Niveauhöhe auf der Senkrechten ab. Diese sei z Millimeter, dann ist

$s_x = 0{,}005\ (s_0 - s_k)\ z$ - normal.

Zahlenbeispiel wie η)

$$g = \frac{360 \cdot 1{,}75}{8{,}35} = 75{,}4 \text{ mm}$$

$$T = 394{,}8\,\frac{0{,}706 \cdot 7{,}25}{8{,}35^2} = 29 \text{ Sek.}$$

z gemessen zu 191 mm

$s_x = 0{,}005\ (8{,}74 - 1{,}32)\ 191 = 7{,}08$ normal.

ι) Bestimmung des Df.koeffizienten.

Man nimmt ein l Zentimeter langes Kieselgelstäbchen, gleichmäßig durchtränkt mit dem dfd. Stoff, läßt eine Endfläche in Wasser diffundieren und bestimmt die Zeit t in Tagen, in der genau die Hälfte der im Stäbchen enthaltenen dfd. Substanzmenge ins Wasser übergegangen ist.

Dann ist

$$D = 0{,}197\,\frac{l^2}{t}.$$

$\varkappa$) Berechnung der Massenbewegung durch das Diagramm.

Gegeben ist: D = Diffusionskoeffizient,
l = Länge des Df.raumes (Zylinders) in Zentimeter,
M = Gesamtmasse der dfd. Substanz im Df.raum zu Beginn der Df.

Gesucht ist: m = Masse, die nach t Tagen aus dem Df.raum hinausdiffundiert ist.

Man bildet den Ausdruck

$$\vartheta = 39{,}45\,\frac{D\,t}{l^2}$$

und sucht auf Fig. 7 auf Kurve 1 den dazugehörigen Wert von $\frac{m}{M}$.

Beispiel: Ein Zylinder von 96,3 mm Länge und 1,20 cm Durchmesser, beinhaltend 2,4normales KCl, diffundiert 19 Tage 5 Stunden gegen Wasser. Wieviel KCl ist hinausdiffundiert? $D = 1{,}44$ für KCl/20° ist gegeben.

Lösung:

$$\vartheta = 39{,}45\,\frac{1{,}44 \cdot 19{,}21}{9{,}63^2} = 11{,}8.$$

Nach Fig. 7 entspricht $\vartheta = 11{,}8$ der Wert $\frac{m}{M} = 0{,}61$; also sind 61 Proz. des Zylinderinhaltes hinausdiffundiert, 39 Proz. noch im Zylinder.

Im ganzen waren $\frac{1{,}2^2}{4}\,9{,}63 \cdot 2{,}4 \cdot 74{,}6 = 620$ mg KCl vorhanden; davon sind 378 mg KCl hinausdiffundiert, 242 mg sind noch im Zylinder.

λ) Durch das hydraulische Modell.

Die Aufgabestellung sei die gleiche wie in $\varkappa$). Es wird angenommen, daß der Apparat nach Abschnitt ϑ geeicht ist.

Man füllt das Modell bis zum Niveau 1, schließt H und mißt die aus $A_{2\pi}$ während 10 ϑ-Sekunden auslaufende Flüssigkeitsmenge, die m Kubikzentimeter betrage. Ist der Gesamtinhalt der Röhren zwischen Niveau 0 und 1 gleich M Kubikzentimeter, dann ist $\frac{m}{M}$ derjenige Teil Substanz, der im Df.versuch aus dem Zylinder hinausdiffundiert ist.

Fall 5. Df. aus einem beiderseitig offenen Df.raum.

Wir wollen untersuchen, wie sich der Df.vorgang in einem Zylinder abspielt, der mit den beiden Endflächen an je ein Reservoir mit der dauernd auf Null gehaltenen Konzentration grenzt.

Die Oberflächenbedingung lautet

$$x = 0 \qquad s = 0.$$
$$x = 2\pi$$

Die Anfangsbedingung ist

$$t = 0 \qquad s = f(x).$$

Der Df.gleichung

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \tag{1}$$

genügt dann die Lösung

$$s = \sum_{n=0}^{n=\infty} p \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2}} \cdot \sin \frac{n\pi}{h} x, \tag{52}$$

wobei sich die Fourier-Koeffizienten zu

$$p = \frac{2}{h} \int_0^{2\pi} f(x) \cdot \sin \frac{n\pi}{h} x \, dx \tag{53}$$

bestimmen, so daß man als allgemeine Lösung erhält

$$s = \frac{2}{h} \sum e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2}} \sin \frac{n\pi}{h} x \int_0^h f(x) \sin \frac{n x}{h} x \, dx. \tag{54}$$

A. Berechnung der Konzentrationen.

Unter der speziellen Annahme einer anfangs gleichförmigen Konzentration im Zylinder, also $f(x) = s_0$, wird das Integral, wenn man $h = 2\pi$ setzt,

$$s_0 = \int_0^{2\pi} \sin \frac{n}{2} x \cdot dx = s_0 \left[\frac{1 - (-1)^n}{n} \right]. \tag{55}$$

Für alle geraden Werte von n wird das Integral also Null, für alle ungeraden dagegen $\frac{2}{n}$.

Dabei wird bei alleiniger Berücksichtigung der ungeraden n

$$s = s_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 D t}{4}} \cdot \sin \frac{2n+1}{2} x. \tag{56}$$

Setzen wir wie früher $s_0 = 1$, $\vartheta = D t$, $h = 2\pi$, so erhalten wir die Werte der Tabelle V und die graphische Darstellung nach Fig. 8.

Der zur π-Ordinate symmetrische Bau ist leicht ersichtlich aus

$$\sin \varphi = \sin (\pi - \varphi).$$

Die Differenzierung

$$\frac{\partial s}{\partial x} = s_0 \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{4}} \cos \frac{2n+1}{2} x \tag{57}$$

führt zu einer Jakobischen Θ-Funktion, deren gleichfalls symmetrischer Bau aus

$$\cos \varphi = -\cos (\pi - \varphi)$$

hervorgeht.

Tabelle V.

Konzentrationsfeld berechnet für Fall 5.

h	0,0556 / 0,9444	0,1111 / 0,8889	0,1667 / 0,8333	0,3333 / 0,6667	0,5000
x	$\frac{\pi}{9}$ / $\frac{17\pi}{9}$	$\frac{2\pi}{9}$ / $\frac{16\pi}{9}$	$\frac{\pi}{3}$ / $\frac{5\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$ / $\frac{4\pi}{3}$	π
ϑ					
0,0625	0,679	0,964	0,996	1,000	1,000
0,125	515	850	965	1,000	1,000
0,25	450	675	862	0,998	1,000
0,5	268	516	705	963	0,998
1	195	377	540	858	947
2	136	268	391	669	767
4	081	161	234	405	468
8	031	059	087	149	172
16	004	008	011	020	023

B. Berechnung der Massenbewegung.

Wir erhalten aus (39) und (56)

$$m = -\frac{2D}{\pi} \int_0^t \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{\frac{(2n+1)^2 D t}{4}} \cos \frac{2n+1}{2} x \cdot dt. \tag{58}$$

Das negative Vorzeichen gilt für das rechte Ende ($\frac{\partial s}{\partial x}$ negativ bei Richtung der Massenbewegung in der x-Achse) und auch für das linke ($\frac{\partial s}{\partial x}$ positiv bei Massenbewegung entgegen der x-Achse).

Um den Durchgang dfd. Substanz durch die beiden Endflächen zu berechnen, muß das Integral einmal für $x = 0$ und einmal für $x = 2\pi$ berechnet werden.

Wir können aber wegen der aus (57) folgenden Symmetrie so vorgehen, daß wir die doppelt genommene, bei $x = 0$ ausströmende Masse berechnen. Wenn wir in gewohnter Weise $D t = \vartheta$ setzen, so erhalten wir:

$$m = -\frac{4D}{\pi} \int_0^t \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{(2n+1)^2 D t}{4}} \cdot dt = \tag{59}$$

$$= -\frac{16}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{4}} + \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2}.$$

Nach (46) wird dann

$$\frac{m}{M} = -\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \vartheta}{4}} + 1. \tag{60}$$

Fig. 7 und Tabelle VI geben die numerische Berechnung der Massenbewegung für die ein- und doppelseitige Df.-strömung wieder.

Tabelle VI.
Massenbewegung in Fall 1 und Fall 2.

ϑ	Fall 1	Fall 2
	$\frac{m}{M} = f(\vartheta)$ bei	
	einseitiger Df.strömung	doppelseitiger
0	0,000	0,000
1	180	359
2	254	508
4	359	703
8	507	8905
16	702	9854
32	882	9997
64	984	1,0000
∞	1,000	1,0000

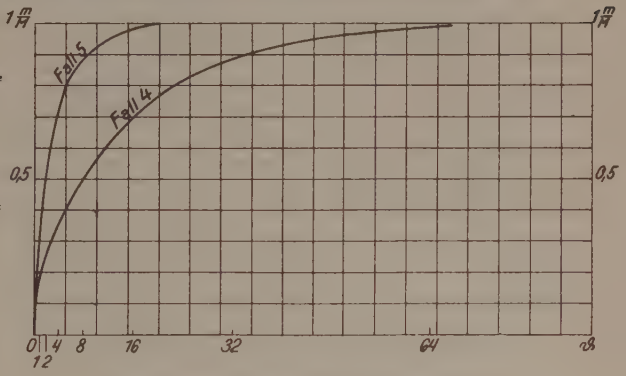


Fig. 7. Massenbewegung im Fall 4 und Fall 5.

Die Zahlen können eine wichtige Anwendung für das Auswaschen flächenhafter Körper finden. Man erkennt, daß kurz nach Beginn beim doppelseitigen Auswaschen auch die doppelte Substanzmenge entfernt wird, daß aber die letzten Spuren durch einseitiges Auswaschen nur sehr schwer entfernt werden können. Die hier mitgeteilten Zahlen könnten z. B. in der photographischen Technik eine theoretische Unterlage über die notwendige relative Waschdauer eines beiderseits benetzbaren Filmes und einer nur einseitig auswaschbaren Glasplatte liefern.

a) Versuche mit Kieselgel.

Ein Kieselgelstäbchen, 8,50normal in bezug auf Natriumbichromat, wurde in Paraffin eingebettet. Durch zwei Schnitte wurde ein beiderseits offener Zylinder von 50,5 mm Länge herausgeschnitten. Der Paraffinklotz blieb 7 Tage 6 Stunden in Wasser liegen (20°), dann wurde er aus dem Paraffin gedrückt, zerschnitten und analysiert. Die gefundenen Konzentrationen sind in Fig. 14 eingetragen (2). Die Kurve entspricht $\vartheta = 8{,}5$, woraus sich $D = 0{,}720$ berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen Wert.

b) Versuche mit dem hydraulischen Modell.

Füllung mit Glyzerin—Wasser wie in Fall 1 γ. Das Modell wurde bis zum Niveau 1 gefüllt, H verschlossen. Dann wurden die beiden Ausläufe gleichzeitig geöffnet. Die ϑ-Kurven der Fig. 8, die im Format 360×200 mm hinter den Röhren befestigt war, wurden vom Flüssigkeitsniveau nach folgenden Zeiten erreicht:

ϑ	Sekunden
1	9,1
2	19
4	38
8	75
16	168
32	340

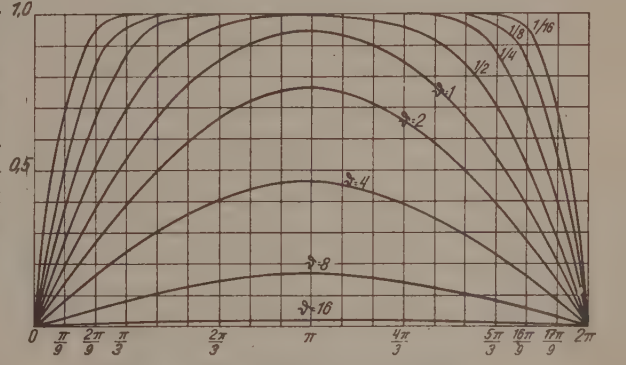


Fig. 8. Konzentrationsfeld berechnet für Fall 5.

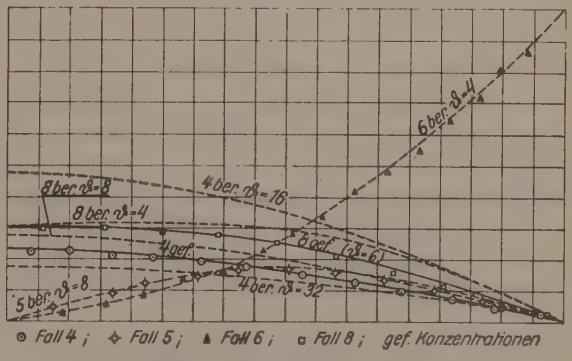


Fig. 9. Experimentell bestimmte Konzentrationsfelder im Fall 4, 5, 6 und 8. (Fall 6 und 8 werden im folgenden III. Teil der Arbeit behandelt werden.)

** C. Zur praktischen Berechnung des Konzentrationsfeldes (Fall 5).

α) Durch das Diagramm

verfährt man wie unter Fall 4 ** C. angegeben, benutzt jedoch Fig. 8.

Beispiel: Ein 47 mm langer Kieselgelzylinder 2,2normal in bezug auf KCl diffundiert mit beiden Endflächen gegen Wasser. Wie hoch ist

die Konzentration in der Mitte des Stäbchens nach 3,25 Tagen? $D = 1{,}44$ ist bekannt.

$$\vartheta = 39{,}48\,\frac{1{,}44 \cdot 3{,}25}{4{,}7^2} = 8{,}4.$$

Auf Fig. 8 hat die interpolierte ϑ-Kurve in der Mitte einen Scheitelwert von $\simeq 0{,}16$, also ist die dortige Konzentration $2{,}2 \cdot 0{,}16 = 0{,}35$ norm.

β) Durch das hydraulische Modell.

Füllung und Berechnung wie im Fall 1 ** C. mit Benutzung des Diagramms nach Fig. 8.

Beispiel: Ein Kieselgelzylinder von 90 mm Länge ist in bezug auf Natriumbichromat 6normal und diffundiert mit beiden Seiten gegen Wasser. Wie hoch ist die Konzentration nach einer Df.dauer von 2 Tagen in 30 mm Entfernung von den Endflächen? $D = 0{,}706$ ist gegeben.

$$g = \frac{360 \cdot 30}{90} = 120 \text{ mm}$$

$$T = 394{,}8\,\frac{0{,}706 \cdot 2}{92} = 69 \text{ Sek.}$$

Man füllt das Modell bis Niveau 1, schließt H und öffnet die beiden Ausläufe gleichzeitig und liest das Niveau nach 69 Sekunden in 120 mm Entfernung vom linken Rand, also am dritten Rohr ab. Man findet 52 mm über Niveau 0. Der gesuchte Wert ist also

$$s_x = 0{,}005 \cdot 6 \cdot 52 = 1{,}56 \text{ normal}$$

d) Die Berechnung der Massenbewegung.

γ) Durch das Diagramm

geschieht ganz wie unter Teil I ** C. $\varkappa$ unter Benutzung der Kurve 2 auf Fig. 7.

Als Beispiel möge folgender Fall berechnet werden: Eine kochsalzhaltige Platte von 14 mm Dicke soll so lange doppelseitig ausgewaschen werden, bis 95 Proz. des Salzes entfernt sind. $D = 1{,}24$ ist gegeben.

Aus Fig. 7 liest man ab, daß zu dem Wert $\frac{m}{M} = 0{,}95$ der Wert $\vartheta = 12$ gehört.

Wie früher bilden wir den Ausdruck für

$$\vartheta = 39{,}45\,\frac{1{,}24\,t}{1{,}4^2} = 12$$

und erhalten daraus $t = 0{,}48$ Tage $= 11$ Stunden 30 Minuten als notwendige Waschdauer.

δ) Durch das hydraulische Modell.

Man verfährt wie in Teil I ** C. $\varkappa$, nur benutzt man die Kurve II in Fig. 7 und hat die aus einem Auslauf gemessene Flüssigkeitsmenge mit 2 zu multiplizieren.

Anhang. Exponential-Tabelle[1]).

ϑ	$\exp = \frac{\vartheta}{16}$	$e^{-\exp}$	$\frac{1}{3}\,e^{-9\exp}$	$\frac{1}{5}$ $e^{-25\exp}$	$\frac{1}{7}$ $e^{-49\exp}$	$\frac{1}{9}$ $e^{-81\exp}$	$\frac{1}{11}$ $e^{-121\exp}$	$\frac{1}{13}$ $e^{-169\exp}$	$\frac{1}{15}$ $e^{-225\exp}$
0	0,000	1,0000	0,3333	0,2000	0,1428	0,1111	0,0909	0,0769	0,0666
0,25	0,0156	9845	2896	1353	0664	0316	0137	0055	0020
0,5	0,0312	9693	2517	0916	0309	0089	0020	0004	
1	0,0625	9393	1899	0419	0067	0007			
2	0,1250	8825	1082	0088	0003				
4	0,2500	7789	0351	0004					
8	0,5000	6065	0037						
16	1,0000	3679							
32	2,0000	1353							
64	4,000	0183							

[1]) Die Exponentialfunktionen berechnet man am besten nach Keiichi Hayashi, fünfstellige Tafeln der Kreis- und Hyperbelfunktionen sowie der Funktion e^x und e^{-x} (Berlin 1941).

Im folgenden dritten und letzten Teil werden Diffusionsströmungen in begrenzten Räumen mit örtlich verschiedener Anfangskonzentration behandelt.

Zusammenfassung.

In dem vorliegenden zweiten Teil der Arbeit wird die Diffusion aus begrenzten Räumen von konstanter Anfangskonzentration behandelt; es wird hierbei die Diffusion aus einem einseitig offenem und beiderseits offenem Diffusionsraum berechnet.

Durch mitgeteilte Tabellen und Diagramme und durch das im ersten Teil beschriebene hydraulische Modell kann der Leser in einfacher Weise Diffusionsaufgaben der beschriebenen Art lösen. (Ein weiterer Teil folgt.)

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Neue Arbeiten über Aerosole 1941—1942

(Staub, Rauch, Nebel).

Von Karl A. G. Meyer (Husum).

(Eingegangen am 6. Juli 1943)

In Fortführung früherer Referate[1]) soll diese Schrifttumsübersicht über die Ergebnisse der Aerosolforschung der Jahre 1941—1942 berichten. Wenn der Krieg zu einer Verminderung der Zahl der Veröffentlichungen gegenüber den vorhergehenden Jahren geführt hat, so darf darin kein Grund für geringere Bedeutung dieses Forschungszweiges gesehen werden. Eine erhebliche Zahl von Arbeiten wird erst nach Beendigung des Krieges veröffentlicht werden können. Aber auch die erschienenen Arbeiten bringen Fortschritt und Entwicklung zum Ausdruck, wie denn die Ausweitung des Gebietes durch neue Probleme und Methoden zu beobachten ist. Neu aufgenommen wurden in die Besprechung die Zerstäubungstrocknung und die Pulvermetallurgie. Bei beiden Gebieten haben auch die bei Aerosolen geltenden Gesetze und Probleme der Eigenschaften feinverteilter Stoffe oder Körper Anwendung gefunden. Die Untersuchung der Veränderung der Eigenschaften beim Übergang von kompakter Pulvermasse zu lockerer Verteilung und schließlich zum aerokolloiden Zustand dürfte noch manchen Aufschluß bringen.

Dieses Referat bringt Arbeiten der Jahre 1941 und 1942, sowie noch nicht angeführte Arbeiten der früheren Jahre und die im ersten Viertel 1943 erschienenen. Das Schrifttumsverzeichnis bringt die Veröffentlichungen in alphabetischer Reihenfolge der Verfasser; der Textteil die Besprechung, wobei folgende Einteilung zugrunde gelegt wurde:

I. Wissenschaftliche Untersuchungen.
   1. Allgemeine Eigenschaften der Aerosole.
   2. Darstellung und Analyse der Aerosole (Elektronenmikroskopische Untersuchungen).
   3. Verhalten und spezielle Eigenschaften (Licht- und Schalleinwirkung, Stabilität).
   4. Absorption und Filtration.

II. Angewandte und technische Aerosolforschung.
   1. Meteorologie, atmosphärischer Staub.
   2. Staub und Rauch in der Industrie.
   3. Technische Analyse (Korngröße und Kornform).
   4. Besondere Methoden (Zerstäubungstrocknung, Pulvermetallurgie).
   5. Gasreinigung.

III. Gefahr und Schaden durch Aerosole und deren Bekämpfung.
   1. Gesundheitliche Schäden (Silikose u. a.).
   2. Betriebliche Schäden (Staubexplosionen).
   3. Atemschutz durch Entstaubung und Schutzgeräte.

Die Abkürzungen des Schrifttums sind entsprechend der „Periodica chimica", Berlin 1940, angegeben. Sammelberichte und Schrifttumsübersichten sind durch (S) gekennzeichnet, Vortragsberichte durch (V).

I. Wissenschaftliche Untersuchungen.

1. Über aerokolloide Systeme berichten zusammenfassend die Arbeiten (154, 222). Die Vorgänge, die sich bei der Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas abspielen, untersucht (67). Speziell berichtet Stumpf (193) über die bei der Zersetzung von Eisenpentakarbonyl-Dampf durch Sauerstoff auftretenden Reaktionsprodukte. Es werden dabei neben übermikroskopischen und röntgenographischen Gestaltsbestimmungen die katalytische Wirksamkeit untersucht, um über den Verlauf der Umwandlung von Eisenoxyd-Dampf in Primärteilchen und die weitere Aggregation Aufschluß zu bekommen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ist die Möglichkeit gegeben, Eisenoxyd-Präparate mit bestimmten Eigenschaften herzustellen. Über die Gültigkeit der Phasenregel bei der Bildung von Aerosolen aus wasserlöslichen Stoffen berichten (3, 92, 93). Aus dem Absinken der Dampfspannung der Luft in einem geschlossenen System läßt sich die Konzentration des gelösten Stoffes, z. B. NH_4Cl im Aerosol bestimmen.

2. Unter den Arbeiten zur Größen- und Gestaltsbestimmung aerokolloider Teilchen nehmen die mittels des Elektronenmikroskops vorgenommenen den größten Raum ein. Nachdem das Übermikroskop der Forschung allgemein zur Verfügung gestellt werden konnte, wie es in den Übermikroskop-Laboratorien geschah, war auch für die Aerosol- bzw. Staub- und Pulver-Forschung die Möglichkeit gegeben, eine ganze Reihe von Fragen zu lösen. Durch die Verschiebung der Auflösungsgrenze bis 2—5 mμ (42) ist man nahe an die Grenze zwischen kolloidem und molekulardispersem Zustand gelangt. Zusammenfassend über Entwicklung und Leistung berichten u. a. v. Ardenne, Brüche, Ruska in (6, 40, 41, 126, 228); ferner in ausländischen Zeitschriften (61, 136, 163). Spezielle Berichte sind erschienen auf metallurgischem Gebiet von v. Ardenne (7) und Mahl (137), über Struktur von Rußen (9), über Form und Größe von Kohleteilchen (211, 227). Es zeigt sich die elektronenmikroskopische Größenbestimmung den anderen Verfahren (Ultrafiltration, ultramikroskopischer Zählung, Röntgenstrahl- und Elektronenbeugungsmethode) gegenüber als genauer, so daß die daraus berechneten wirksamen Oberflächen mit den Ergebnissen übereinstimmen. Die Bedeutung dieser Arbeiten liegt nicht nur auf wissenschaftlichem Gebiet, sondern auch in der Anwendung auf technische Fragen (siehe II, 3 und II, 4). (171) bedient sich des aerodispersen Zustandes, um die Teilchenzahl eines Sols absolut zu bestimmen.

Eine Abänderung der ultramikroskopischen Auszählmethode bringt (70); die Fortführung früherer Bestimmungen mit Hilfe eines elektrischen Feldes (43, 50, 155, 157). Über Teilchengrößenbestimmungen berichten allgemein (170), mittels röntgenometrischer Methoden (121), mit Zentrifugalmethoden (15). Arbeiten über disperse Gase bringt Auerbach (12, 13).

3. Versuche zur Beeinflussung des Koagulationsverlaufes von Aerosolen durch oberflächenaktive Substanzen (Phenol) untersucht (159), wobei in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten keine Einwirkung auf Anfangszahl und Koagulation nachweisbar war. Speziell über Stabilität und keimtötende Wirkung von Hypochloritaerosolen berichten (15, 219). Eine Methode zur Bestimmung der vernebelnden Eigenschaften von künstlichen Nebeln und Rauchen gibt (64), wobei die Nebelwirkung unterteilt wird in Licht-

[1]) W. L. H. Moll, Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—1936, Kolloid-Z. **81**, 225 (1937). — Karl A. G. Meyer, Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938, Kolloid-Z. **88**, 348 (1939); Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940, Kolloid-Z. **96**, 358 (1941).

absorption, Lichtzerstreuung und Umrißverwischung. Es wird ihr Maß und die gegenseitige Beeinflussung untersucht. Die Aufhellung von Nebel durch infrarotes Licht (177) zeigt eine Abhängigkeit von der Wellenlänge, wobei festgestellt wird, daß die Verwendung zu langer Wellen keine Vorteile ergibt. Für die Schallabsorption im Nebel leitet (167) eine Gleichung ab, die den Einfluß aerokolloider Stoffe berücksichtigt. Mit der Ladung und Entladung von Aerosolen in einer Ionenatmosphäre beschäftigen sich russische Forscher (135, 199). Die elektrische Polarisation der Staube und die Bedeutung für die Elektrofilterung behandelt Winkel (215) ausführlich in einer Arbeit. Es werden außer den Bewegungserscheinungen polarisierter Teilchen das Koagulationsbestreben untersucht. Es findet die Bildung von nadelförmigen Teilchen bei Feldstärken über 200 V/cm statt; z. B. werden bei genügend hoher Feldstärke NH_4Cl-Staube in Bruchteilen von Sekunden niedergeschlagen. Bei flüssigen Schwebstoffen, Nebeln ist eine Aggregation nicht zu beobachten, so daß es möglich ist, auf diese Weise zu entscheiden, ob vorliegende Schwebstoffteilchen fest oder flüssig sind.

4. Unter den Arbeiten über Absorption von Nebeln findet man eine Reihe von Ansätzen zur Auffindung der beeinflussenden Faktoren (62, 169) und zur theoretischen Berechnung der Absorptionsleistung. (32) zeigt aus der Berechnung der freien Weglänge von Teilchen, die der Brownschen Bewegung unterliegen, daß die Verweilzeit des Nebels in der Waschflüssigkeit nicht ausreicht, um an der Grenzfläche Luftblase/Waschflüssigkeit absorbiert zu werden. Insbesondere ist die Absorption von Schwefelsäure- bzw. Oleum-Nebeln Gegenstand der Untersuchung. Alexejewa und Andronow (1) geben eine Apparatur an zur vollständigen Absorption, die aus einer 6-Kugel-Pipette mit eingeschmolzenen Glasfiltern Nr. 2 besteht und mit 0,02 n NaOH-Lösung gefüllt ist. Die Strömungsgeschwindigkeit, richtiger als Strömungsmenge bezeichnet, der nebelführenden Luft konnte 0,25—0,50 Liter/Min. betragen, wobei sich der Gesamtwiderstand der Apparatur zu rund 125 mm Hg ergab. Die Vorrichtung kann auch für andere Nebelarten Verwendung finden. (62) diskutiert die Beständigkeit der Schwefelsäurenebel und gibt die Dimensionierung der drei in der Technik gebräuchlichsten Verfahren (Absorption an oberflächigem Material, Zentrifugalmethoden, Cottrell) an und ihre Ergebnisse. Die Absorption von Schwefelsäurenebel mittels einer Schaumphase (35) aus „grüner Säure" (Sulfonsäure) ergab bei Nebelluft mit weniger als 10 Proz. H_2SO_4 bei Verweilzeiten von 10 Sek. und 50 mm WS-Gegendruck rund 95proz. Entfernung. v. Liempt (134) gibt eine Näherungsformel zur Berechnung des Wasserdampfgehaltes nach Durchführung durch eine Trockenanlage als Funktion von Rohrlänge, Gasgeschwindigkeit, Druck und Temperatur. Sie erklärt die gute Absorptionsleistung einer einfachen Drechselschen Waschflasche mit 5 cm Füllhöhe. Witzmann (216) behandelt die theoretischen Grundlagen der Aerosolfiltration.

Auf der Grundlage der Thermodiffusion beschreibt Clusius (48) die theoretischen Gesetzmäßigkeiten und die praktische Anwendung der Methode zur Staubabscheidung. Das Verfahren der Reinigung von Luft bzw. Gas durch thermische Abstoßung behandelt Blacktin (25). Bei Verwendung eines durchlochten Abstoßungselementes wurden 94 Proz. der dispergierten Teilchen abgeschieden.

II. Angewandte und technische Aerosolforschung.

1. Arbeiten von H. und G. Cauer (45, 46) über den Chemismus der Nebel- und Sublimationskerne ergaben die Abhängigkeit von benachbarten Industrien. Unter reinheitsgünstigen Bedingungen (700 m ü. M.) sind Ammonium- und Nitratverbindungen in der Luft nachweisbar, die zur Bildung der Nebelkerne führen. Für die Auslösung der Schneekristallisation ist das Vorhandensein von Gesteinstaubteilchen als notwendig anzunehmen. (210) untersucht die Entstehung der Schneeskelette, sowie die Oberflächenformen bei Vergraupelung und Vereisung. Damit im Zusammenhang stehen Versuche über Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen (168). Tropfenzahl und relative Feuchtigkeit der Wolken bestimmt (37). Die Zählung der Kondensationskerne ist noch nicht befriedigend gelöst (91, 111). Bioklimatisch von Bedeutung sind Untersuchungen über den Jodgehalt der Luft (116). Es wird nachgewiesen, daß der Rückgang der Tangverschwelung an der französischen Küste zu einer Verminderung des Luft-Jodgehaltes geführt hat. Künstlich ionisierte Luft steht als Heilfaktor in Zusammenhang mit den angeführten Untersuchungen (130).

Meldau (142) gibt zur Kenntnis des Luftplanktons eine Übersicht über die an der Zusammensetzung der Luftverunreinigungen beteiligten Stoffe. Werte für Radien und Fallgeschwindigkeiten, sowie eine Reihe elektronenmikroskopischer Aufnahmen vorkommender Verunreinigungen, wie Kohle, Ruß, Steine und Erden, ergänzen die Arbeit. (209) gibt Staubmessungen im Freien und in Räumen mit Hilfe des Zeiss-Konimeters. (106) zeigt die Vorteile und Nachteile von sechs gebräuchlichen Staubmeßapparaten (Zeiss-Konimeter, Owens Jet Dust Counter, Greenburgs-Smith Impinger, Thermalpräzipitator, Briscoes Salizylsäurefilter, Leitz optischer Staubmesser). Zum Vergleich wäre es wünschenswert, einen Standardapparat zu schaffen, da eine Umrechnung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte nicht oder nur schwer möglich ist. Die Staubmessung mit dem Tyndallometer (90) erfordert zur einwandfreien Bestimmung die Aufnahme von Eichkurven für die einzelnen Staubarten. Ein Verfahren (186) zur Teer- und Staubbestimmung in Gasen bedient sich der Abscheidung an Jenaer Glasfritten. Die Prüfung der Rauchfestigkeit von Anstrichen (110) wird mit Hilfe einer Rauchkammer durchgeführt, die eine Zumischung der zu untersuchenden Gase bei bestimmter Luftgeschwindigkeit, Temperatur und Feuchtigkeit ermöglicht. Mit anderen atmosphärischen Untersuchungen befassen sich: (188) über elektrische Ladung in Gewitterwolken in Abhängigkeit von der Temperatur; (113) über Schwankungen der Lichtdurchlässigkeit; (44) mit dem Versuch der künstlichen Zerstreuung von Nebel. Über Einfluß von Staub und Nebel auf das Rosten des Eisens berichten (179, 180).

2. Allgemeine Berichte sind die Arbeiten (38, 54, 89, 125, 160). Über verschiedene Typen von Gruben- und anderem Staub schreibt (107). Eine russische Arbeit (149) gibt eine Methode zur thermischen Anreicherung von Cadmium-Staub bei der Zinkdestillation. Durch Zugabe von 0,1—5 Proz. NaCl läßt sich eine Anreicherung von Cd bzw. Cd und In im anfallenden Staub herbeiführen. Die folgenden Arbeiten befassen sich mit Pflanzenschutzmitteln (Insecticide). Waeser (207) berichtet über neue Patente betreffend Pflanzenschutzmittel aus organischen Stoffen. Peters (158) gibt in einer Monographie die für die Schädlingsbekämpfung nötigen Voraussetzungen der angewandten Stoffe. Es werden die wirksamen Dämpfe bzw. Nebel und ihre chemisch-

technischen Eigenschaften angegeben. Eine Methode zur Bestimmung der Haftfähigkeit von Stauben zeigt (115), die aber den gewählten Bedingungen nach sehr willkürlich ist und einen Vergleich schwer zuläßt. (83) gibt eine Bestimmung der mittleren Teilchengröße für insecticide Schwefel.

3. Über die zur Herstellung von Pulvern gebräuchlichen Mahlanlagen und ihre Leistung berichtet Waeser (206). Bachmann (14) stellt die Entwicklung der Schwingmühle dar, mit der es gelungen ist, in das Feinstmahlgebiet vorzudringen, wie es für Zwecke der Herstellung von Kunststoff-Füllmassen (87, 172, 212), Farbstoffen (55), Metalloxyden (152) erforderlich ist. Für Zwecke der Laboratoriumsuntersuchungen wurden Kugelmühlen (202) verwendet für Korngrößen kleiner als 1 μ. Die Herstellung der verschiedenen Korngrößen mittels Windsichter, deren Bauarten und Arbeitsweise beschreiben (81) und (2). Über Verbesserungen auf diesem Gebiet durch Verschärfung der Trennwirkung berichten (217).

Unter den Methoden zur Bestimmung der Teilchengröße finden sich: in (84) die Messung des mittleren Teilchendurchmessers von Pulvern in einfacher Weise mittels der von Carman angegebenen Durchströmungsmethode; in (18, 19) gibt Berg eine Beschreibung der Tauchwaagenmethode zur Bestimmung der Korngrößenverteilung. Die zur Kennzeichnung des Mahlgutes erforderlichen Kennlinien und ihre Funktionen zur Berechnung der Oberfläche erklärt (77). Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche, wie sie z. B. für die Verstärkung von Kautschuk von Wichtigkeit ist (212), geben u. a. Rammler (166, 218) an.

Die unter I, 2, gezeigte Bedeutung der Übermikroskopie sei hier noch an einigen Anwendungen gezeigt. Meldau und Mitarbeiter (143) berichten über Versuche zur Feststellung des Inkohlungsgrades. (103) schreibt über Vorgänge beim Vermahlen von Zellulose. Haegermann, Gille, Eitel (59, 76, 96) berichten über elektronenmikroskopische Zementforschung, wie Größenordnung des Kleinstkornes und die Gesetzmäßigkeiten des Kornaufbaus. In letzter Zeit kommen hinzu die Untersuchungen im Erhitzungsübermikroskop, wie sie von v. Ardenne und Endell (8) durchgeführt werden. Es zeigt sich, daß der Sinterbeginn für die verschiedenen keramischen Rohstoffe voneinander abweicht und daß die bisherige Analyse zur Beurteilung der Sinterung nicht ausreichend ist. Auch die Bedeutung des Flußmittelzusatzes läßt sich mit dem Erhitzungsübermikroskop ermessen. Wichtig ist ferner die Kennntis der Bewegungs- und Mischvorgänge von Pulvern im Ruhe- oder Strömungszustand (79, 141).

4. Unter den technischen Anwendungen wird in den letzten Jahren die Zerstäubungstrocknung häufiger erwähnt. Sie ermöglicht aus Lösungen bzw. Emulsionen den enthaltenden Stoff in Pulverform unmittelbar zu gewinnen. Man macht davon u. a. Gebrauch in der Industrie der Trockenmilch, des Eipulvers, der Farbstoffe und Gerbstoffextrakte. Sie findet da Anwendung, wo die zu trocknende Substanz ein Eindampfen bei Temperaturen über 80 bis 100° nicht verträgt. Der Prozeß zerfällt in mehrere Teile: a) Die Zerteilung der Flüssigkeit mittels Zerstäuberscheiben bzw. Düsen. Hier gilt es, eine regelbare, gleichbleibende Tropfengröße zu erzielen, die ein gleichmäßiges Produkt gewährleistet. Durch den Zerstäuberraum wird ein trockener Luftstrom geführt, der unter günstigster Ausnutzung der Wärme den zerstäubten Teilchen in geeigneter Weise entgegengeführt wird, als Gleich-, Kreuz- oder Gegenstrom. b) Die Trennung von Fertiggut und Abluft mittels Schlauchfilter, Cottrell-Apparate oder Zyklone. Bei beiden Teilen finden die auf anderen Gebieten der Aerosolforschung gewonnenen Gesetzmäßigkeiten und Erfahrungen Anwendung. Nach Arbeiten von d'Ans (4) und Edeling (56) über Verfahren und Leistung der Zerstäubungstrocknung in der Industrie, erwähnt (208) einen Laboratoriums-Zerstäubungstrockner, wie er für experimentelle Untersuchungen (132) Verwendung finden kann.

Bei der Pulvermetallurgie handelt es sich um die Überführung pulverförmiger Metalle in den kompakten Zustand bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes. Die Bedeutung liegt in folgendem: a) Die hohe Schmelztemperatur mancher Metalle wie Wolfram oder Molybdän braucht nicht erreicht zu werden, um eine Formgebung zu erreichen. b) Sie ermöglicht die Herstellung von Hartmetallen auf Karbid-Grundlage, wobei deren große Härte mit der Zähigkeit eines Bindemetalls vereinigt wird. c) Sie gestattet eine Herstellung von Metallsystemen, die in diesen Bereichen nicht durch Mischung erhältlich sind. d) Auf wirtschaftlichem Gebiet durch Materialersparnis. — Das Verfahren besteht aus folgenden Teilprozessen: a) Herstellung der Metallpulver. Dies kann entweder durch Umwandlung aus anderen chemischen Verbindungen, z. B. Oxyden oder Karbonylen, oder durch mechanische Zerkleinerung mittels Mühlen oder Zerstäubung des geschmolzenen Metalls geschehen. b) Formgebung und Verfestigung der Pulver durch Pressen und Sintern, sowie der Nachbehandlung. Die Probleme der Sinterung sind vor allem von Hüttig (109, 109a) erforscht. Über den heutigen Stand der Pulvermetallurgie (178) und die wissenschaftlichen Grundlagen und Anwendungen berichten (23, 52) sowie das vorangehende Heft der Kolloid-Zeitschrift. Im Rahmen dieser Betrachtung liegt die Bedeutung darin, daß die Eigenschaften des Metallpulvers (wie Korngröße, Raumeinheitsgewicht, Reinheit, Kornzusammensetzung, Oberflächenform) von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes sind, sowohl auf den inneren Zustand als auf Maßhaltigkeit der äußeren Form. So erfordet die Herstellung des Pulvers eine genaue Kontrolle und Reproduzierbarkeit der erforderlichen Eigenschaften und die dafür benötigten Prüfapparate bzw. Methoden und Erfahrungen sind auf anderen Gebieten zum Teil bereits gewonnen oder stehen damit im Zusammenhang.

5. Unter den Berichten über Fortschritte auf dem Gebiet der großtechnischen Betriebsapparaturen werden von Waeser (205) die zur Gasbehandlung (Filterung, Trennung) herausgekommenen Patente behandelt. Außer allgemeinen Arbeiten über Gasreinigung (11, 201) wird u. a. von Guthmann über Stand und Entwicklung der Hochofengasreinigung (94) berichtet. Ebenfalls über Methoden der Hochofengasreinigung (Trocken- und Naßreinigung) schreiben (80, 164). Rabe (196) gibt die Leistung einer zweistufigen Reinigungsanlage der Ilseder Hütte an. Bei 180 k Nm³/h wird der Staubgehalt von 3,48 g/Nm³ mittels elektrischer Trockenstufe auf 0,359 g/Nm³ und in der darauf folgenden Naßstufe mit Hordenwäschern auf 0,0067 g/Nm³ herabgesetzt. Die Reihenfolge: Vorkühler, elektrische Vorreinigung, Schlußkühler, Hordenwäscher, Nachreiniger hat sich dafür als besonders günstig erwiesen. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind (33, 213).

Speziell über elektrische Hochofengasreinigung berichtet Gies (74). Reinigungsanlagen werden für 50—200 k Nm³/h nach Systemen wie Siemens, Elga, Lurgi gebaut. Die Anlagen werden als Ein- und Zweistufenanlagen gebaut, je nach Anforderung. Im Einstufenfilter wird a) im Skrubber der Staub-

gehalt von 7 auf 0,8 g/m³ herabgesetzt, b) in einem Naßelektrofilter von 0,8 auf 0,005—0,010 g/m³. Energieverbrauch 0,4 kWh/1000 m³. — Im Zweistufenfilter findet statt: a) die elektrische Trockenstaubabscheidung (Staubgehalt von 8 auf 0,2 g/m³); b) Abkühlung in Hordenkühlern; c) elektrische Nachreinigung zur Abscheidung von Wassernebeln und Reststaub (0,2—0,002 g/m³) in Schlammform. Energieverbrauch 0,6 kWh/1000 m³. —

Die Elektrofilterung dient mit der Gasreinigung gleichzeitig der Wiedergewinnung wertvoller Stoffe. So berichten (10, 133) über die Gewinnung von metallhaltigem Flugstaub. Der Gehalt beispielsweise eines Bleihüttenstaubes an Kadmium beträgt 25—35 Proz. der Flugasche. Die Gewinnung erfolgt durch Elektrolyse des in Schwefelsäure gelösten Flugstaubes. Die Gewinnung von Jod aus Hochofenflugstaub (144), der aus 4 Hochöfen in einer Tagesmenge von 17,5 t anfällt, ergibt bei einem Jodgehalt von 0,025 bis 0,035 Proz. pro Tag 5,25 kg Jod. Als Nebenprodukt werden 3 t 98,5 proz. KCl gewonnen. — Arbeiten über Entstaubung sind ferner (47, 49, 60, 65, 147, 151, 161, 173).

III. Gefahr und Schaden durch Aerosole und deren Bekämpfung.

1. Unter den Schädigungen, die durch Staub, Rauch und Nebel verursacht werden, sind es besonders Erkrankungen der Lunge in Form der Silikose, Asbestose u. a. Zusammenfassende Darstellungen über Staublungenerkrankungen sind (101, 117, 129); speziell über Thomasschlackenmehlerkrankungen (184), über Silikose in der Glas- und Keramik-Industrie (182, 200). Mit Vorschlägen zur Bekämpfung der Silikose und anderer Stauberkrankungen befassen sich (51, 82). Berichte über Silikose liegen vor von Steinbrucharbeitern (108, 174), von Schleifern (69), Arbeitern der Schwefelgruben (63), der Zementindustrie (70), der Glas- (185) und Glasfaser-Industrie (97); ferner über Silikose in Stahlgießereien (203) und Elektroschweißereien (127). — Unter den Hilfsmitteln zur Untersuchung von Ursache und Verlauf der Staublungenerkrankungen wird das Übermikroskop einen breiteren Raum einnehmen. Es lassen sich die eingeatmeten Teilchen sublichtmikroskopischer Größe feststellen, die durch sie verursachten Angriffe zeigen und durch Gegenmaßnahmen beeinflussen (31, 75, 102, 131). Über die Rolle des Aluminiumstaubes als Krankheitserreger bzw. seine Unschädlichkeit berichten (73, 112, 120, 123, 128).

2. Über Ursache, Verlauf und Bekämpfung von Staubexplosionen berichten u. a. (28, 86, 88, 140) in Hinblick auf Kohlenstaub. Es wird die Einwirkung von Wasser und Gesteinsstaub näher untersucht. Weitere Gefahren bergen Metallstäube (26, 27), so Eisenstaub (78), Ferromangan (17); ferner Berger (21) über Zinkstaub und Entzündungen in verdichtetem Sauerstoff (20, 22). Über die Entstehung der bei Staubansammlung entstehenden elektrostatischen Aufladungen, ihre Gefährlichkeit und Beseitigung berichtet Nitra (150). In einer umfassenden Arbeit behandeln Voogd und Tadema (204) die durch Rauchgase hervorgerufenen Schäden an Schornsteinen und Abzugrohren. Gehalte von beispielsweise 0,001 Proz. S oder 0,006 Proz. SO_3 bewirken Veränderung des Taupunktes des betreffenden Rauchgases von 10 auf 75° C. Die Gegenwart der Kondensationströpfchen wird für den Beginn einer Korrosion als notwendig gezeigt. Es werden die Angriffe auf die gebräuchlichen metallischen und nichtmetallischen Werkstoffe untersucht.

3. Unter den Schutzmaßnahmen allgemeiner Art lassen sich die Entstaubungsanlagen, wie sie in der Textilindustrie (153), der Dachschieferindustrie (29), der keramischen Industrie (176), sowie in den Photofabriken (24) vorgeschlagen und angewandt werden, auffassen. Dem persönlichen Schutz dienen Atemschutzgeräte (139, 145), wie sie von Auer, Draeger für die verschiedenen Zweige geschaffen wurden (224), u. a. zum Farbspritzen (58, 105, 190).

(Schluß [Schrifttum] folgt)

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

Dühmke, M., **Reflexionsmessungen an Rhodiumschichten im kurzwelligen ultraroten Spektralgebiet.** (Physik. Z. 44, 10, 1943.)

Verf. bestimmt im Wellenlängenbereich von 0,8 bis 2,3 μ das Reflexionsvermögen von im Vakuum aufgedampften Rhodiumschichten. Es zeigt sich eine charakteristische Abhängigkeit von der Schichtdicke (unter 50 mμ starkes Absinken der Reflexion sowie von der Behandlung während des Aufdampfvorganges (Kühlen oder Bewegen der Unterlage). Zum Vergleich wurden auch Schichten durch Kathodenzerstäubung hergestellt, bei denen die in Ar und Ne ein besseres Reflexionsvermögen aufwiesen als die in N_2. Die Schichtdicke wurde auf interfereometrischem Wege vermessen. Aus den Befunden sowie aus röntgenographischen Messungen wird gefunden, daß unterhalb einer Dicke von 50 mμ die Schicht amorphe Struktur aufweist und darüber sich in kristalline umwandelt.

K. Hoffm.

III. Kolloidforschung.

Koch, K. M., **Ein neuer Versuch zur Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes und die „Keim"-Theorie der Supraleitung.** (Z. Physik 120, 86, 1942.)

Auf Grund einiger Beobachtungen im Bereich der Sprungtemperatur wird auf eine Analogie zwischen dem Übergang von der Normal- zur Supraleitung und einem Kristallisationsvorgang geschlossen. Bei Supraleitfähigkeitsuntersuchungen an einer Nb-Verbindung, die bei 16° K C supraleitend wurde und beim Erwärmen bis auf 20,4° K C, der Temperatur des freisiedenden Wasserstoffs, supraleitend blieb, fand Justi, daß die Verbindung auch bei 20,4° K C wieder supraleitend wurde, wenn sie nach Entfernen aus dem Wasserstoffbad wieder abgekühlt wurde. Es kann die Erhaltung supraleitender Keime angenommen werden. Justi wies schon auf die Analogie zu der von Goetz entdeckten Persistenz von Kristallkeimen in Schmelzen hin. Diese Analogie wird noch durch Beobachtungen der Thermokraft gefestigt. Der Übergang von der Normal- zur Supraleitung erscheint als ein Wachsen und Verschmelzen von Keimen. Auf Grund dieser Analogie läßt sich z. B. der Meissner Ochsenfeld-Effekt einfach erklären. Auf die Entstehung der Keime können die Überlegungen von Becker und Döring (1935) über die Keimbildung in übersättigten Dämpfen angewandt werden. Die elektrischen bzw. magnetischen Vorgänge im Supraleiter erscheinen als bloße Begleiterscheinungen struktureller Vorgänge, die Normalleitung sozusagen als gestörte Supraleitung.

G. Haase.

Ostwald, Wo., **Über die Bodenkörperregel bei der Entstehung kolloider Lösungen durch Peptisation.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1870, 1943.)

Der Begründer der Bodenkörperregel von 1927 hatte Anlaß, zusammenfassend über das Wesen der Regel (die hauptsächlich in der Kolloid-Zeitschrift behandelt worden ist) zu sprechen, da sie neuerdings von anderen Forschern unter falschen Voraussetzungen betrachtet worden ist. „Die Abhängigkeit der kolloid gelösten Menge von der Menge des Bodenkörpers bei Konstanz nicht nur von Temperatur und Druck, sondern auch z. B. der Konzentration des Peptisators, wird als Bodenkörperregel bezeichnet." Das ist eine wesentliche Abweichung von Gay-Lussacs Winkelkurve, d. h. linearem Anstieg der gelösten Menge mit der zugesetzten Bodenkörpermenge, dann streng horizontaler linearer Ast bei Überschuß des Bodenkörpers. Aus der großen Zahl der Beispiele für „Maximumkurven der kolloiden und grobdispersen Löslichkeit" notiere ich mir nur wenige, die für gerade vorliegende technische Fragen wichtig sind: Tierkohle oder $Fe(OH)_3$ mit Na-Oleat, Zellulose in Alkali oder Kupferoxydammoniak, Kaolin mit Humussäure, AgJ mit KJ. Unterschieden werden davon: „Nicht vollständige Maximumkurven, wohl aber Anstiege bis zu den größten, experimentell noch anwendbaren Bodenkörpermengen", z. B. bei Gelatine in Wasser, Nitro- oder Azetylzellulose in organischen Lösemitteln. Unter beiden Rubriken finden sich die Harze in NaOH, was für die Herstellung von Harzmilch für die Papierleimung Bedeutung hat.

Ein einziges Prinzip genügt nicht zur Erklärung der Abhängigkeit. 1929 hatte Ostwald 4 Typen aufgestellt. 1932 wurden es 8. Als wichtigste Typen werden jetzt angeführt: a) Adsorptions-, b) Dissolutionspeptisation, c) Auflösung von Mischkörpern, darunter d) Autopeptisation, e) kinetische Disproportionierung, f) Auflösung quellender Stoffe. R. E. Lg.

Jirgensons, B.-Riga, **Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung. II.** (J. prakt. Chem. N. F. **161**, 293, 1943.)

Wie Kasein wird auch Hämoglobin und Ovalbumin bei der Desaminierung in Linearproteine umgewandelt. Die Viskosität der verdünnten Lösungen nimmt dabei sehr zu. Alle drei zeigen vollkommen übereinstimmendes Verhalten hinsichtlich der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration, von der Zeit, von der Konzentration der Lauge und der Salzkonzentration. Ohne Laugenüberschuß bleibt die Viskosität mit der Zeit fast gleich, bei Überschuß fällt sie. Auch die Koagulation durch Neutralsalze, z. B. 0,1 mol. $CaCl_2$, wird sehr ähnlich, während sich bei den unveränderten Proteinen wesentliche Unterschiede zeigen. Während die Kaseinate leicht ausgeflockt werden, erweisen sich die Albuminsole als sehr beständig. Unterschiede erhalten sich jedoch nach der Desaminierung des Albumins und des Hämoglobins gegenüber konzentriertem $CaCl_2$ und wechselnden Mengen eines Alkohols. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Wiesenberger, E.-Heidelberg, **Versuche mit organischen Basenaustauschern in der mikrochemischen Analyse.** (Mikrochemie **30**, 176, 1942.)

Auf Grund früherer Angaben von O. Samuelson, Svensk Kem. Tidskr. **51**, 195, 1939, verwendet man organische synthetische Basenaustauscher zur analytischen Bestimmung von $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$. Wofatit K von der I. G.-Wolfen wird mit 7proz. HCl an $H^{\cdot}$ gesättigt und völlig säurefrei gewaschen. Ein Mikrobecher mit der Prüflösung und $^1/_3$ des betr. Volumens an Wofatit K wird gerührt, der Inhalt dann über eine Adsorptionssäule aus gleichem Austauscher-Material filtriert. Das im Quarzkolben aufgefangene Filtrat wird gegen 0,01 n NaOH titriert. Die Filterschicht im Glasfilter-Mikroadsorptionsrohr ist für mindestens 20 Analysen zu gebrauchen. Die erzielte Genauigkeit der Ergebnisse ist vorzüglich. Pr.

Kappler, E.-München, **Die Sichtbarmachung von Dichteschwankungen.** (Ann. d. Physik. (5) **42**, 216, 1942.)

An Stelle der Dichteschwankungen werden vielmehr Konzentrationsschwankungen eines nur wenig über seine kritische Temperatur erhitzten Phenol-Wassergemisches unter dem Mikroskop (bei schräger einseitiger Dunkelfeldbeleuchtung) beobachtet. Es tritt dabei ein Flimmern im gesamten Gesichtsfeld auf, das bei höherer Temperatur wieder verschwindet. Durch Konzentrationsschwankungen nämlich wird für begrenzte Bereiche die kritische Konzentration überschritten, worauf sich dieser Bereich trübt. Die Trübung verschwindet aber wieder, sobald Konzentrationsausgleich mit der Umgebung wieder erfolgt ist. Diese Bereiche können durchaus kolloide Dimensionen annehmen. Ihre Beobachtung ist nur bei einseitiger, schräger Beleuchtung — daher nicht mit Paraboloid- oder Kardiodidkondensator — möglich. K. Hoffm.

Riemann, W.-Jena, **Aufnahmen von Elektronenlawinen in der Nebelkammer.** (Z. Physik **120**, 16, 1942.)

Einige sehr schöne Nebelkammeraufnahmen von durch Ionisation ausgelösten Elektronenlawinen. Bei Entspannung in der Wilson-Kammer erfolgt Kondensation von Nebeltröpfchen an den entstandenen Ionen. Die sehr kurzzeitige Beleuchtung erfolgte durch Entladung eines Hochspannungskondensators über ein mit Argon von 130 mm Hg gefülltes Rohr. K. Hoffm.

Boersch, H., **Randbeugung von Elektronen.** (Physik. Z. **44**, 32, 1943.)

Verf. findet bei schiefer einseitiger Dunkelfeldbeleuchtung bevorzugte Abbildung einzelner Kanten der untersuchten Objekte, die auf besondere Elektronenstreuvorgänge — in Analogie zur Lichtoptik als Elektronenrandwellen gekennzeichnet — zurückgeführt werden. K. Hoffm.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Neuhaus, A.-Darmstadt, **Über die anomale Mischbarkeit organischer Substanzen.** (Z. Kristallogr. (A) **103**, 297, 1941.)

Mischkristalle von Phthalsäure und Methylenblau oder anderen Farbstoffen. Die Kleinheit der Periodizität hängt auch ab von dem jeweiligen Übersättigungssprung beider Partner in der Grenzschicht. Der Rhythmus ist während der ganzen Bildungszeit nicht einheitlich, sondern je nach dem bereichsweise verschiedenen An- und Abschwellen der Übersättigung von Wirt und Gast mit fortschreitendem Wachstum wechselnd. Deshalb lassen sich über den tatsächlichen Dispersitätsgrad des jeweiligen Gastes keine sicheren Angaben machen. Wahrscheinlich liegen aber im allgemeinen etwas gröbere als molekulare Verteilungen vor. R. E. Lg.

Wolf, F.-Göttingen, **Das Gewitter und seine Entladungsformen, I.** (Naturwiss. **31**, 73, 1943.)

Aufladung der Wassertröpfchen und Trennung der Ladungen ist dazu notwendig. Die Möglichkeiten hierfür sind beim Wärmegewitter:

1. Abreißen kleinerer negativ geladener Tröpfchen durch den Wasserfalleffekt. Sie werden vom Luftstrom nach oben getrieben, während die schwereren positiven Tropfen fallen.

2. Aufladung durch die Radioaktivität der Erdkruste und durch UV-Strahlung. Vertikalwind kann die auf größeren geladenen Staubteilen kondensierten Tröpfchen von den freien Gasionen, die höher steigen und selbst Kondensationskerne bilden, trennen.

3. Nach C. T. R. Wilson erfährt jeder Regentropfen durch Influenz eine Polarisation, die seiner oberen Hälfte eine negative, der unteren eine positive Aufladung erteilt. Letztere zieht die negativen Gasionen an. Die positiven werden abgestoßen und haben keine Zeit, um sich an die negative Rückseite der fallenden Tröpfchen anzulagern. So bewegt sich eine negative Überschußladung nach unten. Dadurch wird die Influenzwirkung der fallenden Tröpfchen verstärkt. Kommt es einmal zu einem Blitz, so entstehen in diesem Entladungsvorgang außerordentlich viele neue und positive Ionen. Dadurch wird der Mechanismus der fraktionierten Kondensation und des Ioneneinfanges schlagartig erhöht. R. E. Lg.

Krüger, D., und F. Oberlies-Dahlem, **Struktur und Farbreaktion des Montmorillonits.** (Naturwiss. **31**, 92, 1943.)

Die Blaufärbung des Montmorillonits mit gesättigter wässeriger Benzidinlösung (S. B. Hendricks, 1940) bleibt bei einigen Bentonitsorten aus (J. Endell, 1941). Sie tritt aber auf, wenn man den Bentonit vorher im Vakuum oder bei 100° unter gewöhnlichem Druck scharf trocknete. Vielleicht sind dadurch gelartige Anteile von SiO_2 oder $Al(OH)_3$ irreversibel beseitigt. R. E. Lg.

Stranski, I. N.-Breslau, **Über die Reißfestigkeit abgelöster Steinsalzkristalle.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1667, 1943.)

Die Reißfestigkeit von Ionenkristallen wird durch Kerbstellen an der Oberfläche kleiner. Beseitigt man letztere durch Anlösen, so nimmt die Reißfestigkeit zu (Joffe-Effekt von 1924). Aber auch Inhomogenitäten im Inneren sind zu beachten. Die Homogenität nimmt mit der Dünnheit zu. Deshalb sind sehr dünne, abgelöste NaCl-Kristalle reißfester als dickere. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Hurka, W.-Graz, **Zur Kenntnis normaler und pathologischer Serumeiweißkörper. Studien in Ultraviolett.** (Biochem. Zeitschr. **312**, 370, 1942.)

Die bei über 100 Seren (über 2000 Absorptionsmessungen) aufgenommenen UV-Spektrophotogramme weisen beträchtliche Schwankungen auf, unabhängig ob das Serum von gesunden oder kranken Personen stammt. Im allgemeinen liegen die Extremwerte der Extinktionen pro 1 g Eiweiß bei Globulinen (50 Proz. Ammonsulfatsättigung) höher als bei Albuminen. In pathologischen Fällen macht sich eine gewisse Tendenz der Albumine bemerkbar, UV-Licht stärker zu adsorbieren und somit globulinähnlicher zu werden. Im einzelnen ergibt die Sichtung des Untersuchungsmaterials, daß die Globulin- wie die Albuminkurven in je vier häufig wiederkehrende Typen eingeteilt werden können, von denen sich jeweils die drei ersten durch ein geringes Seitwärtsdrücken des Absorptionsminimums und -maximums voneinander unterscheiden, während der vierte Typ durch Mischformen des Kurvenverlaufs gekennzeichnet ist. Die verschiedenen Krankheitsgruppen haben nur geringen Einfluß auf die Gestalt der Kurven und die durchschnittliche Streuung. Nur Gravidität und Hypertonie verursachen aus der Reihe fallende Gruppenbilder mit besonders nahe zusammengerückten Absorptionsgebieten der Albumine und Globuline, jedoch mit dem Unterscheidungsmerkmal, daß bei der Gravidität ein stark eingeengtes, bei Hypertonie ein stark verbreitertes Sreugebiet auftritt. Bei Nierenschädigungen und parenchymatösem Ikterus liegen die Absorptionsgebiete der Albumine und Globuline auffallend weit auseinander. Abweichungen von den Normalkurven treten bei schweren Erkrankungen besonders dann ein, wenn eine erhöhte Denaturierbarkeit vorliegt. Gegenüber HCl bleibt jedoch die Serumabsorption, ohne daß ein Unterschied zwischen normalen und pathologischen Fällen auftritt, bis zu einem p_H-Säuregrad von 2,5 praktisch konstant. Dasselbe gilt auch für die isolierten Globuline. Dagegen erleiden die Albumine bei Zusatz von $^1/_{100}$ n HCl eine mehr oder weniger beträchtliche Verschiebung im Sinne einer Erhöhung der Absorption. Sch.

Dyckerhoff, H., und R. Marx-Straßburg, **Über die Entstehung des aktiven Thrombins. (I. Phase der Blutgerinnung.)** (Biochem. Zeitschr. **313**, 107, 1942.)

Überläßt man eine Prothrombinlösung sich selbst, so aktiviert sie sich allmählich aber unvollständig im Verlaufe von Tagen zu Thrombin. Schneller vollzieht sich die Aktivierung nach Zugabe von Kalziumionen. Aber erst durch eine ausreichende Menge Thrombokinase + Kalzium wird eine vollständige, in wenigen Stunden vollendete Thrombinwirkung erreicht. In langen Versuchszeiten lassen sich auch mit sehr kleinen Thrombinmengen beträchtliche Aktivierungseffekte hervorrufen, ohne daß jedoch mengenmäßige Beziehungen zwischen der angewandten Thrombokinase und gebildetem Thrombin feststellbar sind. Diese Befunde stützen die Hypothese einer fermentativen, vermutlich proteolytischen Thrombinentstehung. Wenn nun aber nach verschiedentlich bestätigten Versuchen von Eagle und Harris (J. gen. Physiol. **20**, 545, 1937) kristallisiertes Trypsin auch in Abwesenheit von Kalzium Prothrombin zu aktivieren vermag, so darf aus dieser Tatsache nicht geschlossen werden, daß das System Thrombokinase + Kalzium selbst ein proteolytisches, spezifisch auf Prothrombin abgestimmtes Enzym darstellt. Es gelingt nämlich den Verfassern nicht, die Anwesenheit eines proteolytischen Fermentes (durch Prüfung mit Kasein und Gelatine) in thrombokinatisch stark wirksamen Organextrakten aus Lunge und Hirn nachzuweisen. Auch kann für eine Reihe tierischer Gifte wie Bienengift, Gift von Naia naia, Daboia russelii der Nachweis erbracht werden, daß sie proteolytisch und thrombisch wirkungslos sind, trotzdem aber Prothrombin ohne Kalzium in Thrombin zu verwandeln vermögen. Unter den Schlangengiften gibt es aber auch solche, wie das der Vipera ammodytes und der Vipera berus, die sowohl sehr starke proteolytische wie prothrombinaktivierende Eigenschaften besitzen. Wieder andere Eigenschaften zeigt das Gift der Bitis gabonica, das bei hoher proteolytischer Aktivität thrombokinatisch völlig wirkungslos ist, während das der Sisturus catenatus thrombokinatisch, proteolytisch und thrombisch hoch wirksam ist und sogar kurzes Erhitzen auf 100° verträgt.

Alle diese Befunde sprechen gegen eine Parallelität der thrombokinatischen und der prothrombinumwandelnden Wirkungen. Kalzium scheint nur für die Bildung der Thrombokinase unentbehrlich zu sein, die nach der bekannten Auffassung der Verfasser einen Kalzium-Lipoid-Eiweißsymplex darstellt und deren Wirkungsweise auf der adsorptiven Bindung eines proteinartigen, im Prothrombin verankerten Thrombinhemmungskörpers beruhen soll. Die Wirkungsweise des Trypsins wird dadurch erklärt, daß von ihm das thrombinhemmende Protein zerstört, aber auch das Thrombin selbst angegriffen wird. Da die Proteasen der Schlangengifte das Prothrombin mit weit besseren Ausbeuten in Thrombin zu verwandeln vermögen, wird angenommen, daß sie eine höhere Spezifität für den Hemmungskörper als für das Thrombinferment besitzen.

Ungeklärt bleibt die Beobachtung, daß Kalziumionen die Aktivierung des Prothrombins auch durch Trypsin und Schlangengift-Proteasen erheblich beschleunigen, obwohl die proteolytische Wirkung dieser Fermente gegenüber Gelatine und Kasein durch Kalzium nicht beeinflußt wird. Sch.

Maschmann, E., Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis tierischer Peptidasen. XIII. Mitt.: Über die d-Leuzylglyzin-, Glyzyl-d-leuzin- und Glyzyl-d-alaninspaltenden Peptidasen.** (Biochem. Z. 313, 129, 1942.)

Die d-Leuzylglyzin (LG)-Peptidase unterscheidet sich von der in der Natur stärker verbreiteten l-LG-Peptidase durch die geringere Festigkeit der Bindung des als Ko-ferment wirksamen zweiwertigen Metalls (Mn, Fe) unter aeroben Bedingungen, weshalb die d-LG-Peptidase nach längeren Reinigungsmaßnahmen hauptsächlich als Apo-enzym vorkommt. Sie erreicht ihre volle Aktivität erst nach Zusatz von Cystein in nicht zu hohen Konzentrationen, wodurch die erforderlichen anaeroben Reaktionsbedingungen bzw. die Konstanz der niederen Valenzstufe der Metalle gewährleistet wird. Häufig ergeben sich gegenüber den zur Reinigung benutzten Chemikalien Unterschiede der beiden Trägerproteine, die sich aber nicht verallgemeinern lassen, weil sie von der Art des Ausgangsmaterials stark abhängig sind. Wichtig, besonders zur quantitativen Charakterisierung ist die Verwendung genügend reiner Substrate. In der hier abgehandelten Untersuchung werden die von verschiedenen Herstellern bezogenen d-LG-Präparate zur Erzielung einheitlicher Spaltergebnisse nochmals aus wässriger Lösung in Gegenwart von Tierkohle mit Alkohol-Äther umgefällt. Zur Prüfung der Glyzyl-d-Leuzin- und Glyzyl-d-Alaninspaltenden Enzyme stehen dem Autor nur die entsprechenden razemischen Dipeptide zur Verfügung. Eine Nachprüfung der Ergebnisse an reinen d-Substraten ist daher erforderlich.

Es zeigt sich, daß Auszüge aus Leber, Niere und Muskeln von gesunden und krebskranken Tieren, aus Hühner- und Rattenembryonen, aus Mäusekarzinomen und Rattensarkomen regelmäßig G-d-L- und G-d-A-spaltende Peptidasen enthalten, deren Mengen je nach der Herkunft schwanken, jedoch die ebenfalls anwesende d-LG-Peptidase stets beträchtlich an Wirksamkeit übertreffen. Die G-d-L-Spaltung verläuft unabhängig vom Ausgangsmaterial — am peptidasenreichsten sind Nierenauszüge — in allen zur Untersuchung gelangten Extrakten mit der größten Geschwindigkeit. Schon dieser Befund weist darauf hin, daß die d-LG-Peptidase von der G-d-L-Peptidase verschieden ist. Außerdem geht die Verschiedenheit dieser beiden d-Peptidasen aus geglückten Trennungsversuchen hervor, wie auch aus dem unterschiedlichen Verhalten gegenüber l-Leuzin, das nur die d-LG-Spaltung nicht aber die des G-d-L hemmt.

Obwohl die G-d-L und G-d-A-Peptidasen im Gegensatz zur viel unbeständigeren d-LG-Peptidase in rohem und abgeschwächt auch in reinerem Zustand unter aeroben Bedingungen wirksam sind, kommt die optimale Aktivität der beiden erstgenannten d-Peptidasen ebenfalls nur in Gegenwart eines Schwermetalls und unter anaeroben Versuchsbedingungen zur Entfaltung. Möglicherweise benötigt die G-d-L-Peptidase ein anderes aktivierendes Metall als die G-d-A-Peptidase, denn beide Enzyme verhalten sich gegenüber den Metall-Komplexbildern Pyrophosphat und Cystein durchaus gegensätzlich. Da sich bei allen Versuchen auch die l-Peptidasen der Organauszüge beteiligten, macht die Auslegung der Aktivierungs- und Hemmungserscheinungen große Schwierigkeiten. Sch.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas, VI. Anteil des Tyndall- und Plotnikow-Effekts an der Streuung der Gewebe und Schätzung des Molekulargewichts ihrer Vitaide.** (Protoplasma 37, 25, 1942.)

Mittels Vergleiches mit der longitudinalen Streuung im UR. bei Hefe oder Kolophoniumsuspensionen (siehe Kolloid-Z. 94, 367, 1941) ist der Plotnikowsche Streuungseffekt durch Blattstücke, die Augencornea, Leber- und Muskelgewebe im Leben und nach Abtöten bestimmt worden. Der Effekt der untersuchten Gewebe (P) ergibt sich aus der Gesamtstreuung des Gewebes (S), der Vergleichsstreuung ohne (S_1) und mit Gewebe (S_2) und der Tyndall-Streuung (T) zu: $P = {}^1/_2 (S + S_1 - S_2 - 2T)$; der Ausdruck $S_2/S_1 \cdot 100$ ist die Durchsichtigkeit des Gewebes für dunkel- und ultrarote Strahlen. (Unter den lebenden Geweben ist die Cornea das für UR. durchsichtigste; sie weist den kleinsten Tyndall-Effekt auf und rangiert direkt hinter den Eiweißen.) Als Vergleichssuspension für die Ermittlung von T dient bei pflanzlichen Geweben eine Kolophoniumsuspension, bei tierischen eine solche aus Olivenöl oder hitzekoaguliertem Albumin. Nach Abtöten außer durch Formalin zerfallen die Vitaidmolekeln und hört die Streuung ganz oder teilweise auf; der verbleibende Rest ist bei Pflanzengeweben auf Streuung durch Zellulose, bei Muskeln auf ungewöhnlich hohes Molekulargewicht der Muskeleiweiße zurückzuführen. Nach Abtöten wird der Tyndall-Effekt meist erheblich vergrößert; die allein gefundene schwache Zunahme nach Abtöten durch Formalin beruht wohl auf Lipophanerose. Zum Unterschied von andern Geweben, deren Vitaide aus hitzekoagulierbaren Proteinen aufgebaut werden, sollen diese bei der Cornea durch Jod denaturiert und koaguliert werden; das nach Zerfall der Vitaidmolekeln dabei freiwerdende Mukoid quillt stark in Wasser und Salzlösungen. Ähnliche Wirkungen, die bis zum Absterben führen, lassen sich durch mechanische Beeinflussung hervorrufen. Nach Aufbewahrung der Cornea in Ringer bei niedriger Temperatur zerfallen die primären Vitaide in sekundäre stärkeren Absorptionsvermögens für UR. Das durchschnittliche Molekulargewicht der Vitaide hat ergeben: Weißkohl etwa 52, Cornea 3, Leber 12, Muskeln 5,8 Mill. —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf dem Gebiete der Biologie, III.** (Protoplasma **37**, 86, 1942.)

Der Sammelbericht setzt frühere Übersichten

(siehe Kolloid-Z. 93, 122, 1940) gleicher Gliederung des Stoffes fort. Den Kolloidchemiker gehen außer Abschnitten über die Mizellarlehre und die Untersuchungstechnik vor allem die Befunde an Modellsubstanzen (spinnbare Gele, Xanthogenat, Myosin, Fibrin, Kasein, Virusteilchen, synthetische Polyamide, Schellack, Cellophan, Lezithin, Seifenlösungen u. a.), am Karyo- und Zytoplasma, an der Blutflüssigkeit u. a. an. —r.

Kuhn, W., und K. Ryffel-Basel, **Herstellung konzentrierter Lösungen aus verdünnten durch bloße Membranwirkung.** (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 276, 145, 1942.)

Der Harn besitzt einen so viel höheren Gehalt an Gelöstem als das Blut (und andere normale Körperflüssigkeiten), daß man zur Abpressung des Wassers einen einseitigen Druck bis zu 40 Atm. brauchen würde, während beim Blut nur 7,7 Atm. nötig wären. Trotzdem wird vermutet, „daß es nicht nur in der unbelebten, sondern auch in der belebten Materie keinen Vorgang gibt, dessen Ergebnis anders ist, als es auf Grund der physikalisch-chemischen Gesetze, insbesondere auf Grund des ersten und zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie gefordert werden muß, und daß eine Grenze zwischen Vorgängen an belebter und unbelebter Materie nicht etwa darin besteht, daß die eine der chemischen Thermodynamik vollständig, die andere nur unvollständig gehorcht. Es muß möglich sein, auch die von der Niere hervorgebrachte Konzentrationssteigerung ohne Anwendung von Überdrucken in vitro unter Zuhilfenahme künstlicher, nicht lebender Membranen hervorzubringen".

Für die Modellversuche werden zwei Membranen benutzt: W besteht aus einer feinporigen Kollodiumhaut, in welcher durch Doppelzersetzung Ferrozyankupfer niedergeschlagen ist. P ist eine 0,02 mm dicke vulkanisierte Kautschukhaut. P trennt eine große Menge einer wässerigen Phenollösung (Ph) von einer mittleren Menge einer isotonialen wässerigen Rohrzuckerlösung (Rz). Auf der anderen Seite der Rz ist eine kleine Menge Rz und daneben eine ebensolche Ph angebracht. Beide sind durch W von der mittleren Rz getrennt. P läßt (als Lösungsmembran) nur Phenol durch, W (als Porenmembran) nur Wasser. In den kleinsten Gefäßen steigt in einigen Tagen die Konzentration des Rz und Ph auf das Doppelte. Das wird gedeutet: Phenol tritt aus dem großen Behälter durch P in die mittlere Rz und verdoppelt so deren osmotischen Druck. Nun saugt diese mittlere Rz aus den kleinsten Gefäßen durch die W-Membranen eine entsprechende Menge Wasser ab. Durch eine Anordnung mit ständig fließenden Flüssigkeiten wird die Konzentrationssteigerung noch erhöht. Aber auch dann wird noch eine etwa 60mal längere Zeit gebraucht als in der Niere, weil die Membranen in letzterer als viel dünner angenommen werden können.

Zur Dynamik der zuerst an ein Perpetuum mobile erinnernden Vorrichtung wird zum Schluß nur gesagt: „Letzten Endes wird die freie Energie, welche bei der Vermischung verdünnter isotonischer Lösungen von Rohrzucker und Phenol auftritt, dazu verwendet, um einen Teil der Rohrzuckerlösung auf höhere Konzentration zu bringen." [Wahrscheinlich schafft der Organismus doch örtliche Überdrucke, deren Deutung als Folge der hier stets zu beobachtenden Oxydationssteigerung auch gelingen wird.] R. E. Lg.

Abderhalden, E., **Das Problem der Konfigurationsspezifität von Karzinomeiweiß.** (Nova Acta Leopold., N. F. 11, 534, 1942.)

Besonders sorgfältige Nachprüfung der Angaben von F. Kögl über die aus Geschwulstgewebe isolierbaren Aminosäuren. In einem Fall war ein eindeutiger Nachweis von dl-Glutaminsäure nicht zu erbringen. Damit wird der Vorstellung der Boden entzogen, wonach das Vorkommen von solcher unmittelbar etwas mit dem Wesen der Karzinomzellen zu tun hat. Weder kann deren Bösartigkeit durch eine Konfigurationsbesonderheit des Krebseiweißes erklärt werden, noch das hemmungslose Einwachsen in normales Gewebe. R. E. Lg.

Abderhalden, E., **Eine neue Anschauung über das Wesen der bei der Muskelarbeit vor sich gehenden Prozesse.** (Nova Acta Leopold., N. F. 14, 545, 1942.)

Bericht über die osmodynamische Deutung von A. Fleckenstein: Der im Q-Streifen vorhandene Komplex aus Myosin, Glykogen und K zerfällt bei einer Reizung der Muskelfaser. Das Zusammenschnurren des freigewordenen Myosins zur Spiralfaser schafft die Muskelkontraktion. An Stelle des nach außen diffundierenden K tritt Na in die Fibrille ein. Der dadurch bedingte osmotische Vorgang liefert die Energie für die Kontraktion. Diejenige für den Wiederaufbau des Komplexes notwendige wird vom Glykogenzerfall geliefert. R. E. Lg.

Abelin, J., und U. Althaus-Bern, **Über den gegensätzlichen Einfluß der Hormone der Nebenniere und der Schilddrüse auf den Glykogenstoffwechsel der Leber.** (Helvet. chim. Acta 75, 205, 1942.)

Für die Umwandlungen des niedrigmolekularen Blutzuckers in das kolloide Glykogen und umgekehrt ist es bemerkenswert, daß Überschuß an Schilddrüsenhormon die gleiche Glykogenverarmung in der Leber herbeizuführen vermag, wie Insulin-Mangel. Bei Hyperthyreose tritt die Glykogen-Verarmung schon ein, ehe die Zunahme der Energieerzeugung merklich ist. Die Verarmung in der Leber kann deshalb nicht allein auf eine erhöhte Zuckerverbrennung zurückgeführt werden. Ratten, die neben Schilddrüsenhormon noch Nebennierenauszüge erhalten, vermögen selbst bei schwerer Schilddrüsen-Vergiftung fast normale Glykogenmengen in der Leber abzulagern. R. E. Lg.

Nilsson, R.-Uppsala, **Über die Organisierung der biochemischen Wirkstoffe in der Zelle.** (Naturwiss. 31, 25, 1943.)

Der Gärungsverlauf, d. h. die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und CO_2 durch die Hefe wird nicht grundsätzlich geändert, wenn man Phosphat zugibt. Dagegen zeigt sich eine starke Wirkung auf die bei der Mazeration nach Buchner freigelegte Zymase. Hier besteht nicht die Notwendigkeit für das Phosphat, erst die Plasmamembran zu durchdringen. Man zieht aber noch immer Folgerungen aus Versuchen am Mazerationssaft, die nicht alle berechtigt sein werden. Die angeführten chemischen Begründungen entziehen sich jedoch einem Bericht in der Kolloid-Z. Dagegen gehören seine neuen Versuche mit Trockenhefe hierher. Mit einer Bakterienmühle läßt sich das strukturgebundene Gärungsprinzip der lebenden Hefe von den Wirkstoffen der strukturlosen Zymase abtrennen und in eine kolloide Lösung verwandeln, deren Wirksamkeit derjenigen der intakten lebenden Zellen viel näher steht. Das neue Gärungsprinzip ist anscheinend ein Enzym mit lipoidem Träger, das eine rasche Vergärung der intermediären Glyzerinaldehydphosphorsäure herbeiführt.

Kolloidchemisch bedeutsam sind auch die Versuche mit der in flüssiger Luft gefrorenen Trockenhefe. Die Zellen sind erhalten, jedoch geöffnet, so daß im Gegensatz zur ursprünglichen Hefe eine Anfärbung mit Methylenblau möglich ist. R. E. Lg.

Fonio, A.-Bern, **Beobachtungen über den Gerinnungsvorgang im Dunkelfeld am unterkühlten Blutplasma.** (Schweiz. med. Wschr. **71**, 37, 1941.)

Auf 1° C abgekühltes Blut gerinnt nicht. Das daraus bei der gleichen Unterkühlung in der Zentrifuge gewonnene Plasma kann deshalb im Dunkelfeld untersucht werden, ohne daß man gerinnungshemmende und rekalzifizierende Stoffe zugeben müßte. Das Ausfallen der Fibrinnadeln, das einem Kristallisationsvorgang ähnelt, geht von am Grunde des Objektträgers durch thromboplastische Wirkung des Glases fixierten und allmählich amorph werdenden Agglutinationshäufchen von zerfallenden Thrombozyten aus. Diese Ausfällung von Fibrinnadeln wird nie von den frei im Plasma noch frei herumschwimmenden einzelnen oder gehäuften Thrombozyten eingeleitet. Ihre Fixierung durch das Glas und das Amorphwerden ist vielmehr Voraussetzung. Dabei wird wahrscheinlich Thrombokinase frei und leitet den Gerinnungsvorgang ein. Man verhindert diese Wirkung, wenn man die Glasunterlage paraffiniert. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

g) Kautschukchemie.

Anonym, **Härte und Druckprüfung an Weichgummi.** (Kunststoffe **32**, 297, 1942.)

Es werden die bisherigen Prüfmethoden, die Anwendbarkeit und Grenzen der Definition der Härte, Weichheit und Steifheit besprochen. Die Steifheit, deren Wert vielfach als Modul angegeben wird, ist sehr von der Form des Probekörpers abhängig. Auf dem Gebiet der Weichheitsmessung besteht ebenfalls noch der Unterschied zwischen der Messung nach Shore mit einem Kegel und nach DIN DVM mit einer Kugel als Eindringkörper. Hier wäre es wünschenswert, wenn eine Entscheidung getroffen würde. Zum Schluß wird auf eine Arbeit des amerikanischen Autors Kimmich eingegangen, der das Druckverhalten von Weichgummi untersucht hat. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm zusammengestellt, das die Zusammendrückung von 10 Proz. in Abhängigkeit von der Belastung und dem Formfaktor (Verhältnis belasteter zu freier Oberfläche) in einer Kurvenschar für die verschiedenen Weichheitsgrade nach DIN DVM von 26—110 darstellt. H-J. Orthmann.

Thinius, K., und H. Kech-Eilenburg, **Beeinflussung der Viskosität von Nitrozelluloselösungen durch Temperaturerhöhung.** (Kunststoffe **32**, 299, 1942.)

Die Viskositätsänderungen technisch hergestellter Nitrozelluloselacklösungen mit der Temperatur werden für die technisch in Betracht kommenden Bereiche gegeben. Eine Erwärmung der mit organischen Flüssigkeiten hergestellten Lösungen ruft keine Viskositätsverminderung hervor, ganz im Gegensatz zu wässerigen Lösungen. Heißgelöste Mischungen sind weniger viskos als kaltgelöste, doch ist die hierdurch erzielbare Konzentrationssteigerung für Lösungen gleicher Viskosität nur gering. Die mögliche Einsparung an Lösungsmitteln beträgt kaum 10 Proz. Da das Heißverspritzen keine Schädigung der Nitrozellulosestruktur verursacht, ist die Anwendung trotz der nur geringen Lösungseinsparung zu empfehlen, da hierdurch Arbeitsgänge erspart werden.

H-J. Orthmann.

Zöhrer, K. A., und H. W. Gabel-Hannover, **Die Entwicklung eines Rechenstabes zur schnellen und leichten Auswertung der Plastizitätsbestimmungen im Marzetti-Schnellplastometer nach Behre.** (Kautschuk **18**, 95, 1942.)

Da dem weitgehendem Einsatz des Behre-Schnellplastometers (nach Marzetti) die komplizierte Ausrechnung seiner Meßergebnisse entgegensteht, wurde die Berechnungsmethode weitgehend vereinfacht. Die Anwendung des Temperatur/Plastizitätsdiagrammes bildet vor allem wegen seiner Unübersichtlichkeit eine Fehlerquelle. Es wurde folgende Formel entwickelt, die mit Hilfe eines Rechenschiebers ausgerechnet werden kann.

$\sqrt{V_{15}}$, korr. 80 °C = °M. Die Gleichung leitet sich aus den gemessenen Werten auf folgende Art und Weise ab:

$$\frac{(mgx_1 + mgx_2 + mgx_3)}{3} = mg\,(x_D/t'')$$

$$\frac{[mg\,(x_D/t'') \cdot 9 \cdot 10^3]}{t} = mg\ 15'$$

$$\frac{mg\ 15'}{s} = mm^3/15' = V_{15}, \text{ korr. } 80\,^{\circ}C$$

Hierin ist

$mgx_{1,2,3}$ = Einzelaustriebe in Milligramm
x_D = Durchschnittsaustrieb
t'' = Zeit der Probennahme in Sekunden
s = spez. Gewicht der geprüften Mischung.

Die Verwendung wird an verschiedenen Beispielen gezeigt. Die Rechenzeit vermindert sich dadurch auf $^1/_5$. H-J. Orthmann.

Recchia, S., und D. Carraroli-Mailand, **Schnellmethode für Schwefelbestimmung im Gummi.** (La chim. e ind. **24**, 203, 1942.)

Es wird eine Methode für eine Schnellbestimmung von Schwefel sowohl im vulkanisierten und im Rohkautschuk als auch in verschiedenen Mischungen und Halbfabrikaten, die in der Gummiindustrie gebraucht werden, vorgeschlagen. Der zu analysierende Stoff wird im Silbertiegel mit KOH und KNO_3 geschmolzen, danach wird die Schwefelsäure in schwach saurer Lösung als Benzidinsulfat gefällt, filtriert und nach Hydrolyse mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Nach Angaben der Verfasser entsprechen die Ergebnisse fast den theoretischen.

A. Mi.

Dufraisse, Ch., und J. Houpillart-Paris, **Bestimmung von Beschleunigern im Kautschuk mit Hilfe der UV.-Spektrographie.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 207, 1942.)

Es wird das Verhalten der beiden Beschleuniger: Benzthiazoldisulfid und Mercaptobenzthiazol während der Vulkanisation mit Hilfe der UV.-Spektrographie verfolgt. Im Falle des Benzthiazoldisulfids findet man bei normalen Vulkanisaten im Azetonextrakt Mercaptobenzthiazol neben Benzthiazoldisulfid, während in untervulkanisierten Mischungen kein Beschleuniger nachweisbar ist. Bei alleinigem Zusatz von Mercaptobenzthiazol findet man bei Untervulkanisation geringe Mengen von Mercaptobenzthiazol und Benzthiazoldisulfid. Bei normaler Vulkanisation sind die aufgefundenen Mengen größer (unter Vorwiegen des Benzthiazoldisulfids). Beim Fehlen von Schwefel oder Zinkoxyd beobachtet man stets eine Umwandlung des Mercaptobenzthiazols in Benzthiazoldisulfid. Es ergibt sich daraus, daß sich bei der Beimischung des Beschleunigers zum Kautschuk sofort eine azetonunlösliche Verbindung bildet, die erst durch die Vulkanisation zerstört wird. Es scheint, daß sich beim Zusatz nur eines der beiden Stoffe ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen bildet, dessen Lage von den Versuchsbedingungen abhängig ist. H-J. Orthmann.

Davey, W. S., und K. C. Sekar-Malaya, **Die Bewertung von Kremungsmitteln.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 211, 1942.)

Es wird ausführlich die Kremkraft von Manucol I, Manucol V, Manucol Sp. und Tragon in Abhängigkeit von der Viskosität ihrer Lösungen untersucht. Es zeigt sich hierbei, daß die Wirksamkeit der Viskosität entspricht. Ein Kochen der Lösung bleibt bei den Manucolen ohne Einfluß, während beim Tragon die Viskosität binnen 10 Minuten von 22 auf 285 Zentipoise steigt. Um eine gleichbleibende Trennung zu erzielen, muß bei höheren Ammoniakgehalten der Lösung größere Mengen Tragon zugesetzt werden. Gleichzeitig wächst auch die Beständigkeit der Lösung. So weist ein Latex mit 1 Proz. Ammoniak und 1 Proz. Tragon nach 27 Tagen noch eine Viskosität von 82 Zentipoise auf, während sich der ammoniakfreie bereits nach 2 Tagen zu zersetzen beginnt. Weiter wird auf die Bedeutung der Tragonqualität zur Erzielung eines gleichbleibenden Ergebnisses hingewiesen und auf die Unterschiede eines durch Zentrifugieren und Kremen erzeugten Latex eingegangen.
H-J. Orthmann.

Blow, C. M., **Die Herstellung und Verwendung von positivem Latex.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 231, 1942.)

Zur Tränkung und Imprägnierung von Geweben mit Kautschuk wurde nach den ersten Patenten von Macintosh eine Lösung von Kautschuk in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, verwandt. Es lassen sich auf diese Weise jedoch nur dünne Überzüge herstellen, die Lösungen sind feuergefährlich. Ferner verliert der Kautschuk durch das dem Lösen vorangehende Kneten seinen Nerv. Dies alles fällt bei der Verwendung von Latex fort. Will man jedoch Latex auf Wolle niederschlagen, so geht dies schlecht, da sich die gleichermaßen negativ geladene Wolle mit den negativen Latexteilchen schlecht vereinigt. Durch Zusatz kationiger Seifen ist es möglich, den Latex umzuladen und so eine Beladung der Faser mit 10—15 Proz. ihres Gewichtes mit Kautschuk zu erzielen. Auf diese Weise wird eine erhöhte Festigkeit erreicht, die von 325 g einer 3 Proz. mit Kautschuk beladenen Faser auf 885 g einer 16 Proz. Faser steigt. Wie aus den weiterhin aufgeführten Werten hervorgeht, verhalten sich tordierte Fäden völlig gleich, auch ist die Abreibfestigkeit sehr viel größer.
H-J. Orthmann.

Anonym, **Das Austerometer, ein neuer Kautschukhärteprüfer.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 244, 1942.)

Es wird kurz der neue Härteprüfer der Firma Meisterlein-Grenoble beschrieben. Die zu untersuchende Substanz wird in Tablettenform so auf eine verstellbare Ebene gelegt, daß der als Kugel ausgebildete Eindringkörper sie gerade an der Oberseite berührt. Seinerseits ist er an einem, durch ein Gegengewicht austarierten Hebelarm befestigt. An der dem Gegengewicht abgewandten Seite des den Eindringkörper tragenden Hebels ist das die Kugel auf den Kautschuk drückende Gewicht arettierbar aufgehängt. Gewicht und Eindringkörper bilden so einen einarmigen Hebel nach Art der Mohrschen Waage. Eine Mikrometerschraube gestattet die Tiefe des Eindruckes zu messen. Es ist möglich, durch verschiedene Belastung und Wechsel des Eindringkörpers Härteprüfungen nach sämtlichen Normen vorzunehmen.
H-J. Orthmann.

Stephens, H. P., **Kautschuk Photogele.** (India Rubber J. **102**, 649, 1942.)

Als abschließender Artikel der Reihe wird noch einmal auf den Einfluß der UV-Bestrahlung in Gegenwart und Abwesenheit von Luft auf die Gelbildung eingegangen und die Rolle der hierbei zugegebenen polaren und nichtpolaren Lösungsmittel besprochen. Die Ergebnisse der Artikelreihe zusammenfassend wird festgestellt, daß die Bildung eines Photogels ein von der Vulkanisation vollkommen verschiedener Vorgang ist, wenn auch Vulkanisationsbeschleuniger den Vorgang anregen. Da sie jedoch in einer Konzentration von 5 Proz. vorhanden sein müssen und ferner die Vorbehandlung des Kautschuks, wie Walzen, vollkommen einflußlos ist, muß geschlossen werden, daß es sich hierbei um einen chemischen Vorgang handelt. Bei einer einfachen Vernetzung würde sich sonst die durch die Vorbehandlung erzeugten verschiedenen Kettenlängen bemerkbar machen.
H-J. Orthmann.

Gee, G., **Die Molekulargewichte von Kautschuk und verwandter Stoffe, III. Berichtigung des Teiles II.** (Trans. Faraday Soc. **37**, 108, 1942.)

Es wurde infolge eines Versehens in der Formel von Lansing und Krämer der natürliche mit dem dekadischen Logarithmus verwechselt. Die sich hierdurch ergebenden Änderungen sind folgende: Der Quotient $m/n \cdot 10^{-4}$ ist innerhalb der Fehlergrenze für sämtliche Kautschukfraktionen gleich, und die Staudingersche Viskositätsbeziehung gilt also auch für Molgewichte von 60—350000. Ultrazentrifugenmessungen ergaben eine Staudinger-Konstante von $21{,}6 \cdot 10^4$ für Äther, gegenüber dem Wert des Autors von 9,4. Da dieser aber aus osmotischen Messungen ermittelt ist, ist er dem anderen Wert vorzuziehen.
H-J. Orthmann.

Gee, G., **Die Molekulargewichte von Kautschuk und verwandter Stoffe. IV. Die Mizellentheorie der Kautschukstruktur.** (Trans. Faraday Soc. **37**, 109, 1942.)

Die Ausgestaltung der Rastschen Molekulargewichtsbestimmungsmethode zur Ermittelung des Molekulargewichtes des Kautschuks wird ausführlich dargestellt. Es ist unbedingt notwendig, den Kautschuk im Vakuum einzuschmelzen, da er sich sonst durch Einwirkung des Luftsauerstoffs vollkommen depolymerisiert. Die unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregel erhaltenen Werte sind stets reproduzierbar. Aus den Diagrammen ergibt sich, daß durch Variation der Kautschukkonzentration innerhalb eines weiten Bereiches sich jedes gewünschte Molekulargewicht des Kautschuks messen läßt. Hierbei gibt jedes Lösungsmittel eine andere Werteschar, jedoch liegen die Kurven von Kampfer und Benzol dicht nebeneinander. Aus der Tatsache, daß die gemessenen Werte unabhängig von der Art des Kautschuks sind, schließt der Autor, daß die osmotischen Einheiten die Makromolekeln und nicht Mizellen sind.
H-J. Orthmann.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Samec, M., und M. Dermelj-Lubiana, **Ursachen der Unterschiede der sauren Hydrolyse der Stärkestoffe.** (Gazz. chim. ital. **72**, 145, 1942.)

Die Abbauprodukte der Kartoffelstärke weisen bei saurer Hydrolyse Verschiedenheiten auf. Die einzelnen Fraktionen bestehen aus Amylostoffen und aus Erytrostoffen. Die ersten sind aus geradlinig gebundenen glukosidischen Resten zusammengesetzt, während die Erytrostoffe aus verzweigt gebundenen glukosidischen Resten bestehen. Auf Grund dieses Unterschiedes werden die Verschiedenheiten, die man im Gang des Reduktionsvermögens, der Drehung und besonders der als monomolekular angenommenen Reaktionskonstante während der mit 0,5 n und 50 Proz. Schwefelsäure durchgeführten Hydrolyse beobachten kann, gedeutet.
A. Mi.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Runkel, R., **Über die Vorhydrolyse von Holz und anderen Pflanzenstoffen zur Gewinnung von veredeltem Zellstoff und Nebenprodukten.** (Papier-Fabr. 40, 49, 1942.)

Laubholz und Einjahrpflanzen werden mit verdünnter H_2SO_4 nur so lange behandelt, bis diese milde Hydrolyse eine an Pentosen und verwandten Stoffen reiche Lösung gibt und der Rückstand an Zellulose angereichert ist. Der Überblick über die Weiterverarbeitung beider Produkte zeigt, wie Runkels Vorarbeiten von 1930 Eingang in die Großindustrie gefunden haben. R. E. Lg.

Liebert, E.-Darmstadt, **Wirkungsvergleich von Papierleinen.** (Papier-Fabr. 40, 96, 1942.)

Die vielfach nicht übereinstimmenden Befunde an Handmustern sind auf Nichtbeachtung der so bedeutsamen Trocknungsverhältnisse zurückzuführen. Den Verhältnissen auf der Papiermaschine entspricht am besten eine doppelte Kontakttrocknung, wobei die erste Heizfläche 75° C, die zweite 120° C hat. Zur Vereinfachung wird aber eine filzumspannte Heizfläche von 110° C benutzt, deren Wirkung bei der Vortrocknung man durch Zwischenlegung einer Pappe abschwächt. R. E. Lg.

zum Tobel, G., und F. Vögel, **Formaldehydbestimmung an formalinbehandelten Geweben.** (Zellwolle Kunstseide Seide 46, 59, 1941.)

Austreiben mit Wasserdampf aus der mit HCl behandelten Faser, dann Fällung mit Dimedon. Gefunden wurden 0,15 bis 0,74 Proz. Wahrscheinlich findet sich die Hauptmenge in chemischer Bindung. R. E. Lg.

Kleine, **Über Probleme auf dem Gebiet der Zellwolle.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide 47, 255, 1942.)

In Buchenholzzellstoffen stören die Markstrahlzellen durch ihren niederen Polymerisationsgrad, hohe Quellbarkeit, größere Laugenlöslichkeit sowie durch ihre stärkeren Verunreinigungen. Schlämmen über ein passendes Sieb entfernt sie. R. E. Lg.

Marschall, A., **Löslichkeitsuntersuchungen an Zellulosen.** (Jentgens Kunstseide Zellwolle 24, 462, 1942.)

Zur Trennung der leichter löslichen regenerierten Zellulose von der nativen hat sich besonders ein Gemisch von $CaCl_2$ und Ameisensäure bewährt. Obgleich die Faserform im Triazetat erhalten bleibt, ergibt auch die hieraus regenerierte Zellulose eine etwas erhöhte Löslichkeit. R. E. Lg.

Lehmann, E.-Wolfen, **Chemische und histologische Studien bei der Einwirkung von Ammoniak auf Menschenhaar.** (Melliand Textil-Ber. 24, 1, 1943.)

Die von Haller, Elöd u. a. beobachtete dispergierende Wirkung konzentrierten Ammoniaks auf das tierische Haar in seine histologischen Elemente ist bedingt durch die besondere Widerstandsfähigkeit der Spindelzellen. Der Schwefelgehalt des Wollkeratins ist dafür, wie auch Elöd festgestellt hatte, wenig bedeutsam. R. E. Lg.

Deuschle, G., W. Kling und G. Simon-Chemnitz, **Das Ce-Es-Verfahren zum Bleichen von Baumwoll- und Baumwoll-Zellwollmischwaren.** (Melliand Textilber. 24, 21, 1943.)

Die alkalische Abkochung unter Druck (Beuche) bezweckte nach A. Scheurer (1888) u. a. die Verseifung und Emulgierung der natürlichen Wachse der Baumwolle. Das aktive Chlor konnte dann leichter Farbstoffe und Schmutz entfernen. Lange Zeit war möglichst „reine Zellulose" das Hauptziel solcher Vorbehandlungen. Demgegenüber besteht das Bestreben von K. Heß, die natürlichen Bauelemente der Pflanzenfaser zu bewahren. Denn bei der gewachsenen Faser mit ihrem axial-konzentrischen System von Häuten sei es falsch, die Faserfestigkeit allein auf die mechanischen Eigenschaften des kristallinen Inhaltsstoffes, also die reine Zellulose zu beziehen. Andere Forscher haben den Gedanken vorbereitet, daß die natürlichen Farbstoffe zu den Eiweißen der Baumwollfaser in Beziehung stehen. Das Ce-Es-Verfahren der Böhme-Fettchemie führt durch dosierte Chlorierung diese Eiweiße in Chloramine über und entfernt letztere durch ein Peroxydbad. Die Mikroaufnahme der so behandelten Fasern lassen die bessere Erhaltung der Struktur erkennen. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Lucentini, R., und A. Picozzi-Rom, **Analyse der Kriegsseifen.** (Ann. chim. appl. 32, 163, 1942.)

Da die Seifen der Kriegszeit, um Fette zu sparen, große Mengen Füllstoffe enthalten, die die genaue Bestimmung des Fettsäuregehaltes erschweren oder sogar fehlerhaft machen, wird eine Methode vorgeschlagen, die als hauptsächliches Merkmal eine gründliche Trocknung der Seife, die gleichzeitig als Wasserbestimmung dient, vor der eigentlichen Analyse vorschreibt. Die während 6 Stunden bei 105° C getrocknete Seife wird dann in einer Reibschale, zusammen mit den Quarzkörnern, die für die Trocknung gebraucht worden sind, pulverisiert, so daß die weitere Analyse durch Extraktion usw. wie üblich, keine großen Schwierigkeiten mehr aufweist. A. Mi.

m) Nahrungsmittelchemie.

Münzel, K.-Baden/Schweiz, **Untersuchungen an pharmazeutischen Emulgatoren für innerlichen Gebrauch.** (Pharmaceut. Helvet. Acta 10, 1, 1943.)

Als roter Faden zieht sich durch diese ausgedehnte Experimentalarbeit das Bestreben, von den eigentlichen Emulgatoren die Quasi-Emulgatoren abzutrennen. Letzteren Namen hatte Pickering 1907 solchen Stoffen gegeben, welche nicht zerteilend wirken, aber durch ihre hohe Viskosität das einmal Zerteilte in diesem Zustand erhalten. Dazu gehören Agar, Karragheen und Tylose, ferner Gelatine im Gelzustand, während im Solzustand der Emulgator überwiegt. Die Kombination eines Emulgators mit einem Quasi-Emulgator wird an Arabisch-Gummi und Traganth untersucht. Gummi dehydratisiert den Traganthschleim und setzt dadurch dessen Viskosität, also die Wirkung als Quasi-Emulgator herab. R. E. Lg.

n) Wasser.

Dierichs, A.-Leverkusen, **Die Entphenolung von Industrieabwässern und -ölen nach dem Phenosolvan-Verfahren.** (Chemiker-Ztg. 66, 288, 1942.)

„Phenosolvan" bezeichnet ein Gemisch aliphatischer Ester, dessen Verteilungsfaktor für das Herauslösen technischer Phenolgemische aus Abwässern besonders günstig liegt. Die Extraktion verläuft in Gegenwart von Salz günstiger als in salzfreiem Wasser. Bei Phenol allein gelingt die Extraktion in einer mit Raschigringen gefüllten Trennsäule im Gegenstromprinzip. Technische Abwässer und besonders Schwelwässer erfordern 3 in Serie geschaltete Waschsäulen. NH_3-reiche Wässer aus der Hydrierung sind erst mit CO_2 zu beladen. — Die Trennung des Esters vom Rohphenol geschieht durch eine Destillation mit

Wasserdampf in zwei Stufen, deren zweite unter Vakuum geht. Die Phenolgewinnung selbst aus dem Rückstand geschieht durch einen besonderen Destillationsgang; der von Phenolen befreite Rückstand ist für die Hydrierung brauchbar. — Die Endreinigung des Wassers erfolgt nach dem P-Verfahren von Nolte-Magdeburg auf biologischem Wege nach vorheriger Verdünnung auf die etwa fünffache Menge. Gleichzeitig erfolgt die Zersetzung von Thiosulfat. Bei einem $p_H < 8$ und entsprechend starkem Luftverbrauch drückt man den Phenolgehalt des abgehenden Wassers auf unter 1 mg/Liter herab. — Die bei der Schwelung auftretenden Öle lassen sich durch die Schwelwässer selbst weitgehend von Phenol befreien. Die nachher an Phenolen angereicherten Waschwässer sind nach dem Phenosolvanverfahren auch noch gut zu reinigen. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Frey-Wyssling, A., und H. Speich-Zürich, **Über die Durchdringbarkeit der Zellulosefasern.** (Helv. chim. Acta **25**, 1474, 1942.)

Alkohol und Aldehyde dringen in die intermizellaren Räume der Zellulosefaser (Ramie) und der Stärkekörner (Kartoffel) ein. Diese Imbibition veranlaßt Stäbchendoppelbrechung. Benzol, Xylol, Amylbromid und andere lipophile Flüssigkeiten bedingen nur eine Umhüllung. Diese Immersion genügt nicht zum Auftreten von Stäbchendoppelbrechung. Im Gegensatz zur Stärke wird Zellulose von Stickstoffbasen wie Anilin und Chinolin imbibiert, wahrscheinlich durch chemischen Umsatz mit den Karboxylgruppen. [Auch gegen diese Deutungen könnten sich die von H. Staudinger und H. Döhle in ihrer Arbeit über Inklusionszellulosen geäußerten Bedenken gegen diese Hohlraumtheorie richten. Ref.] R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Koch, P.-A.-Dresden, **Die Anwendung der Mikroskopie bei der Untersuchung von Faserstoffen.** (Zellwolle Kunstseide Seide **46**, 51, 1941.)

Aufsichtsbilder liefern wertvolle Aufschlüsse über die Oberflächenrauhigkeit der Fasern und damit über ihre Fähigkeit, Naturfasern zu ersetzen. Zur Unterscheidung der einzelnen Faserarten sind Querschnitte, welche die verschiedenen Schrumpfungsarten anzeigen, geeigneter.

Die der Spinnlösung zugesetzten Eiweiße bei den animalisierten Fasern bringen eine homogene Anfärbung mit den üblichen technischen Farbstoffen in Mischgeweben mit Naturwolle. Besondere Färbungsarten sind deshalb auszuarbeiten, um die beiden Faserarten mikroskopisch zu unterscheiden. Diese geben dann auch Aufschlüsse über die Art der Verteilung der Eiweiße innerhalb der geschaffenen Faser.

Die Mikroskopie gibt Aufschluß, ob eine Mattierung durch Zusatz von TiO_2 zur Spinnlösung erzielt wurde oder durch einen nachträglichen Niederschlag auf der fertigen Faser oder bei Azetatkunstseide durch ein trübendes Phenolbad.

Zuweilen wird eine Azetatseide nur örtlich durch Verseifung in Hydratzellulose übergeführt, um die sonst substantiven Farbstoffen unzugängliche Azetatseide diesen örtlich zugänglich zu machen. Die so substantivierten Stellen färben sich in Chlorzinkjodlösung violett und bleiben ungelöst, während die Azetatstellen gelb werden, quellen und zerfließen. Da die Verseifung sich nur auf die Randteile erstreckt, quillt das gelbe Innere aus dem violetten Schlauch heraus. Im polarisierten Licht erweist sich das Innere des Querschnitts als optisch isotrop, die Hülle als doppelbrechend. — Polyamidkunstseide Nylon bekommt in diesem Reagens Einschnürungen, Querrisse und zerfällt.

Durch Hydrophobisierung wird die Auflösung der Zellwolle in Kupferoxydammoniak teilweise verhindert. — Mischgespinste von nativer und Hydratzellulose lassen sich nach Einbettung in Glyzerin dann nicht unterscheiden, wenn das Gewebe merzerisiert worden war. Bei Einbettung in 8proz. NaOH quillt erstere kaum, letztere stark. — Azetatseide in einem Gemisch mit Zellwolle macht sich durch ihre Löslichkeit in Essigsäure bemerkbar. R. E. Lg.

Kraus, A., **Nitrozelluloselacke für besondere Verwendungszwecke.** (Nitrozellulose **12**, 106, 1941.)

Sowohl die Wasser — in Lack wie die Lack — in — Wasseremulsionen sind stark vom Emulgiermittel abhängig. Dazu dienen sulfonierte Öle, Triäthanolamin, Seifen, Methylzellulose, Gelatine, Kasein oder Netzmittel. Dabei ist zu unterscheiden, ob sie wirklich zu dispergieren vermögen, oder ob sie nur Schutzkolloidwirkung auf das mechanisch Homogenisierte haben. Bei Wasser in der äußeren Phase ist eine höhere Konzentration bei niederer Viskosität möglich. Der Wassergehalt darf nicht zu hoch sein, da sonst die Beständigkeit der Emulsion leidet. Die Verdunstungsgeschwindigkeit des organischen Lösemittels sollte der des Wassers ähnlich sein. Methylanon, Oktyl- und Adronolazetat werden deshalb bevorzugt. R. E. Lg.

Zeidler, G., und G. Schiltzer-Berlin, **Über das Schweißen weichmacherhaltiger Kunststoff-Folien.** (Kunststofftechn. u. Kunststoffanwendg **12**, 177, 1942.

Die einzige werkgerechte Verarbeitung der Polyvinylchloridfolien für Schürzen, Regenmäntel usw. liegt in der Verschweißung der Ränder dieser thermoplastischen Kunststoffe. Ein Vernähen perforiert die Folien und vermindert dadurch die Reißfestigkeit zu sehr. Es werden zwei einfache Schweißanlagen gezeigt, die aus einer über einen Tisch laufenden andrückbaren elektrischen heizbaren Rolle bestehen. Mit Hilfe dünner Kunststoffolien lassen sich auf diese Weise Textilien, so z. B. Jutesäcke stopfen. H-J. Orthmann.

Houwink, R., R. Nitsche, W. Röhrs und W. Werner, **Zur Frage des Preßstoffnormstabes.** (Kunststofftechn. u. Kunststoffanwendg **12**, 186, 1942.)

In dem Meinungsaustausch zwischen R. Houwink, R. Nitsche, W. Röhrs und W. Werner schlägt Houwink vor allem die Verwendung eines kleinen, aus dem Werkstück herausschneidbaren Probestabes vor, um so zu einer der Praxis entsprechenden Probendicke zu kommen, denn eine Wandstärke von 10 mm, die der Normalprüfstab hat, kommt praktisch nie vor. R. Nitsche ist für die Beibehaltung des jetzigen Stabes; schneidet man eine Meßprobe aus dem fertigen Stück heraus, so erhält man keinen vergleichbaren Aufschluß über die Eigenschaften der Preßmasse, denn je nach Lage und Preßvorgang sind bereits innerhalb eines Probeteiles die Eigenschaften des Harzes verschieden. Der deutsche Probestab kommt der Forderung nach geringen Abmessungen bereits sehr entgegen; die ausländischen Probekörper sind meist noch größer. Für gefüllte Kunststoffe sind kleine Probekörper nicht geeignet, da infolge der verhältnismäßig groben Verteilung des Füllmittels die Materialeigenschaften innerhalb kleiner Bereiche stark schwanken. Röhrs und Werner stellen fest,

daß jeder neu normierte Prüfstab prinzipiell die gleichen Mängel zeigen würde und außerdem in diesem Falle die Verwendung sämtlicher im Laufe der Jahre an Prüfstäben anderer Bauart gesammelten Ergebnisse hinfällig würden. Zudem erscheint es wesentlich, die Prüfbedingungen reichseinheitlich genau festzulegen, um die Mehrdeutigkeit der Ergebnisse bei verschiedener Meßmethodik zu beseitigen. Das gleiche gilt auch für den zur Zeit meist gebrauchten Preßharztyp S, der durchaus noch nicht als wohldefiniert bezeichnet werden kann. H-J. Orthmann.

Vieweg, R., und W. Schneider-Darmstadt, **Richtungsabhängige Wärmeausdehnung geschichteter Kunststoffe.** (Kunststoffe **32**, 295, 1942.)

Aus einem Phenolharzhartpapier und -hartgewebeblock werden in den 3 Achsen je ein Normalstab (in der Richtung senkrecht für Füllung nur $^1/_2$ Normalstab) herausgeschnitten. Die Ausdehnung in den beiden Richtungen der Papierschichtebene ist gleich, während sie in der Richtung senkrecht hierzu größer wird. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß in der Senkrechten die einzelnen Lagen nicht miteinander in Verbindung stehen. Hier kann sich das Kunstharz ungehindert von den Textilfasern ausdehnen. Gleichermaßen ist die Schrumpfung auch richtungsabhängig. H-J. Orthmann.

Kleine, J.-Wolfen, **Über vollsynthetische Fasern und Borsten.** (Chemiker-Ztg. **66**, 247, 1942.)

Anschließend an die Pe—Ce-Faser, die von dem monomeren Vinylchlorid ausgehend auf einer reinen C-Kette beruht, sind die verschiedenen Perlone ausgearbeitet worden, die man bei der I. G. durch Polymerisationsreaktionen gewinnt. Einmal handelt es sich um Polyurethane mit dem Brückenglied

—O . CO . NH—,

dann um Carbonamide

—CO . NH—,

die als Polymerisat den Namen Superpolyamide erhielten. In Amerika hat Carothers die zweite Stoffklasse auf dem Wege der Kondensation gewonnen. Die technischen Eigenschaften der Perlone sind hervorragend günstig, die Trocken- und Naßfestigkeit ist z. B. viel besser als bei echter Seide oder Baumwolle. Perlone ergeben gleich vorzügliche Spinnstoffe und Borsten. Pr.

Araki, T., **Über die Azetylzellulose, III.** (J. Soc. Chem. Ind. Japan **44**, 11, 1942.)

Wie bei der Nitrozellulose kann auch hier die als Katalysator benutzte H_2SO_4 schädlich auf die Haltbarkeit wirken. Es bilden sich kleine Mengen von Sulfoazetat. Die zur Stabilisierung günstige vorherige Abspaltung der Säure wird beschleunigt, wenn man die Azetylzellulose mit einem Quellungs- oder Lösungsmittel versetzt, das zur Azetylgruppe eine gewisse Affinität besitzt. R. E. Lg.

Anonym, **Kunstharze, ihre Herkunft und Herstellung. 3. Zelluloseharze.** (Plastics **6**, 123, 1942.)

In Form eines Schaubildes wird die Herstellung und Verarbeitung von Zellulosenitrat, -azetat und Viskosefilmen, ausgehend von der Rohbaumwolle, bis zum fertigen Erzeugnis dargestellt. Im Anschluß daran werden die Handelsnamen der gebräuchlichsten englischen und USA.-Erzeugnisse aufgeführt.

H-J. Orthmann.

Wood, H. K., **Akrylharze als industrielle Lacke.** (Plastics **6**, 127, 1942.)

In den letzten Jahren ist die Verwendung von Akrylharzüberzügen in der Industrie stark angestiegen, da sie äußerst lichtdurchlässig und -beständig sind. Außerdem sind sie gegen Wasser, Alkohol, Kohlenwasserstoffe, verdünnte Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig, so daß sie sogar zum Auskleiden von Konservendosen Verwendung finden können. Infolge ihres hohen elektrischen Widerstandes und guter Biegfestigkeit dienen sie häufig zur Isolation stromführender Leitungen. In einer Tabelle zum Schluß der Arbeit werden die physikalischen Eigenschaften eines von der Resious Products (Philadelphia USA.) hergestellten Lackes und seine besten Verspritzmischungen angegeben. H-J. Orthmann.

Anonym, **Akrylharze als wissenschaftliche Konservierungsmittel.** (Plastics **6**, 134, 1942.)

Die zu konservierenden Gegenstände werden vor dem Einbetten evakuiert und entwässert. Dann werden sie in das Monomere eingelagert und das Harz anschließend polymerisiert. Da der fertige Block später maschinell bearbeitet und poliert werden kann, sind die fertigen Präparate einer allseitigen Betrachtung zugänglich. Die Abbildungen zeigen Präparate aller Art, wie Frösche, Schmetterlinge, Maiskolben, Blumen und Gräser. Bis auf ein im Laufe der Jahre erfolgtes geringes Verfärben verändern sich die Gegenstände nicht. H-J. Orthmann.

Anonym, **Kunstharze, ihre Herkunft und Herstellung. 3. Zelluloseharze** (Forts.). (Plastics **6**, 163, 1942.)

In Fortsetzung der Artikelreihe wird diesmal die Bildung und Herstellung von Zelluloseazetat-butyrat, Äthyl-, Benzyl- und Methylzellulose beschrieben und die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten angeführt. Anschließend werden wiederum die gebräuchlichsten USA. und britischen Handelsmarken zusammengestellt. H-J. Orthmann.

Grant, J., **Lignin, ein Kunstharzrohstoff aus Holz.** (Plastics **6**, 166, 1942.)

Es wird eine ausführliche Übersicht über das Vorkommen des Lignins in den verschiedenen Hölzern und Pflanzenfasern gegeben. Anschließend werden kurz die verschiedenen Arten der Holzaufbereitung gestreift und diskutiert, welchen Einfluß die verschiedenen Agenzien auf die chemische Natur des Lignins haben. Das im Verlauf des Alkaliverfahrens gewonnene Lignin ist das beste, da Alkali nur als Lösungsmittel wirkt und nicht wie die Säure chemisch verändernd in die Molekelstruktur eingreift. Zum Schluß wird das „Meadol"-Verfahren der Mead Co., Ohio USA., kurz beschrieben, das ein Lignin zu gewinnen gestattet, das mit 50 Proz. Phenolharz oder Faserstoff zusammen verpreßt ein ausgezeichnetes Kunstharz ergibt. H-J. Orthmann.

Anonym, **Kunstharze, ihre Herkunft und Herstellung. 4. Polyvinylharze.** (Plastics **6**, 204, 1942.)

An Hand eines ausführlichen Schaubildes wird die Herstellung der zur Vinylgruppe gehörenden Harze, ausgehend vom Petroleum bzw. der Steinkohle über sämtliche Zwischenstufen, bis zum fertigen Erzeugnis beschrieben. In einer Tabelle werden die physikalischen Eigenschaften, wie Dichte, Festigkeit, Stoßfestigkeit, Isolationsvermögen, spezifischer Widerstand und Verlustwinkel von Polystyrol, Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylazetat und Polymethylmethakrylat gegeben. Im Anschluß daran werden wiederum die Handelsnamen der wichtigsten englischen und USA.-Erzeugnisse aufgeführt.

H-J. Orthmann.

Callendar, H. L., **Schlagfestigkeit von Kunstharzen.** (Brit. Plastics **13**, 445, 1942.)

Reines und gefülltes Bakelit, reiner und gefüllter Ebonit werden auf ihre Schlagfestigkeit untersucht. Es ergibt sich, daß der gebräuchliche Izodhammer nicht geeignet ist, um zuverlässige Werte zu erhalten. Nur die Anwendung des Guillotine-Systems liefert reproduzierbare Werte. Die Diagramme zeigen die Abhängigkeit der Festigkeit von der Kerbtiefe, vom Kerbradius und der Geschwindigkeit des Fallgewichtes. Zur Definition der Werte werden folgende Festsetzungen getroffen: Der Kerbradius beträgt $^1/_2$ mm und seine Tiefe $^1/_3$ des Probendurchmessers. Die beiden Auflageflächen sind 6 Durchmesser voneinander entfernt. Die Fallgeschwindigkeit ist 244 cm pro Sek. und das erste Auftreten eines Risses gilt als Ende des Versuches. Die so ermittelten und auf den spezifischen Querschnitt umgerechneten Versuchsergebnisse sind am Ende der Arbeit in einer Tabelle zusammengefaßt. H-J. Orthmann.

Brothman, A., und A. P. Weber, **Entwurf einer Harnstoffharzherstellungsanlage.** (Brit. Plastics **13**, 473, 1942.)

Es wird ausführlich über Bau, Entwurf und Berechnung einer Harnstofferzeugungsanlage von 2,25 m³ Inhalt berichtet, die den Klebstoff für eine Sperrholzfabrik liefern soll. Der Reaktionskessel besteht aus 20 Proz. nickelverkleidetem Stahl und ist mit einem Hufeisenrührer versehen. Stopfbüchse sowie Dichtungen sind an Hand beigegebener Zeichnungen beschrieben und die Leistung des Motors mit den Abmessungen der Welle berechnet. In gleich ausführlicher Weise wird die Konstruktion der Heizung, Kühlung und des Kondensators erläutert.

H-J. Orthmann.

Redfarn, C. A., **Härtbare Phenolharze.** (Brit. Plastics **13**, 481, 1942.)

Es wird gezeigt, daß entgegen der bisher üblichen Annahme auch zweiwertige Phenole härtbare Harze bilden können. Sym. Chlorxylenol (4 Chlor 1—3—5 Xylenol) wurde mit Formaldehyd kondensiert und ergab ein härtbares Harz. Da die Möglichkeit bestand, daß das Chloratom irgendwie in den Reaktionsverlauf eingriff, wurde der gleiche Versuch mit Hemimellitenol durchgeführt. Das Ergebnis war das gleiche. In einer Tabelle werden die verschiedenen Phenole, Kresole, Xylenole und Hemimellitenol zusammengestellt und angegeben, wieviel Formaldehyd und Alkali jeweils zugesetzt werden muß, um ein härtbares Harz zu erhalten, und welche Zeit es zur Vernetzung braucht. H-J. Orthmann.

Redfarn, C. A., **Chemische Struktur von Kunstharzen.** (Brit. Plastics **14**, 6, 1942, 47 Literaturstellen.)

In einer sehr ausführlichen Arbeit wird eine Übersicht über den Aufbau, die Herstellung und Verwendung der Kunstharze an Hand der neuesten Literatur gegeben. Zunächst werden die härtenden Harze am Beispiel des Phenolharzes besprochen und sein chemischer Bildungsmechanismus durch Formelbilder verdeutlicht. Es folgen die Harnstoff-Formaldehydharze, gleich ausführlich die Zellulose nebst Derivaten, die schon zu den Thermoplasten gehört, weiterhin die Kaseine, Polystyrole, Polyvinyle und Polyamide. Besonders wird jeweils ausführlich die Erzeugung der technischen Ausgangsprodukte geschildert. H-J. Orthmann.

Anonym, **Physikalische Eigenschaften von Zelluloseharzen.** (Brit. Plastics **14**, 48, 1942.)

Das erste Diagramm zeigt die Produktionsentwicklung von Nitrozellulose und Zelluloseazetatkunstharzen von 1900—1940, das nächste gibt über die Preisentwicklung Aufschluß. Es folgt eine Darstellung der Festigkeit in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome der Substituenten (bis zu 18 C-Atomen) und weiterhin des Schmelzpunktes. Das letzte Schaubild zeigt die Verlängerung in Abhängigkeit von der Festigkeit. Der kurze Begleittext versucht eine Erklärung der beobachteten Kurvenformen auf Grund molekularkinetischer Anschauungen zu geben. H-J Orthmann.

Anonym, **Stoßfeste Treibstoffbehälter.** (Brit. Plastics **14**, 157, 1942.)

Es wird kurz über einen neuen Tank berichtet, der von der USA. Rubber Co. hergestellt wird. Seine Wände bestehen aus Lagen vulkanisierten und unvulkanisierten Kautschuks, während er innen mit lösungsmittelbeständigem Neopren ausgekleidet ist. Dadurch, daß die Wände unstarr innerhalb eines Gerüstes aufgehängt sind, zerbrechen sie nicht so leicht bei einem Stoß, sondern verbiegen sich bloß. Die Gefahr des Treibstoffauslaufens wird so stark vermindert.

H-J. Orthmann.

Brajnikoff, B. J., **Harze und andere Kunststoffe als Filmbildner. VII. Beherrschung der Polyvinylchloridpolymerisation.** (Plastics **6**, 151, 1942.)

Es wird zunächst ein Überblick über die molekulartheoretischen Arbeiten Staudingers und anderer Autoren gegeben und die Ursachen diskutiert, die zur Kettenbildung und -abbruch führen. Daran anschließend werden die verschiedensten Arten der Polymerisation: in homogener Phase, in Lösung und in Emulsion besprochen und gezeigt, daß das Arbeiten mit wässerigen Emulsionen technisch am vorteilhaftesten ist. Bei kürzeren Reaktionszeiten werden größere Kettenlängen erzielt. Ferner fällt die lästige Wiedergewinnung der Lösungsmittel und die hierdurch erzielte Gesundheitsschädigung fort. Zum Schluß wird ein Überblick über die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten der Polyvinylchloride in der Industrie, Technik und im täglichen Leben, die sich aus der Thermoplastizität, chemischen Widerstandsfähigkeit und guten Isolationsfähigkeit ergeben, gegeben. H-J. Orthmann.

Wood, H. K., **Kunstharz als Lederaustauschstoff.** (Plastics **6**, 164, 1942.)

Es wird kurz auf die Einsatzmöglichkeiten von Kunstharzen in der Schuhfabrikation hingewiesen und auf die Bedeutung von Polyvinylchlorid als Sohlenwerkstoff aufmerksam gemacht. Aber nicht nur auf diesem Gebiet, sondern auch zur Herstellung eines Lackschuhoberleders ist dieser Werkstoff ausgezeichnet zu gebrauchen. Zum Schluß wird noch auf die Möglichkeit des Wasserdichtmachens von Gebrauchsleder durch Tränkung mit Kunstharzemulsionen mit anschließender Wärmepolymerisation hingewiesen. H-J. Orthmann.

Halls, E. E., **Polyvinylazetatklebstoffe.** (Plastics **6**, 183, 1942.)

Es wird eine vergleichende Untersuchung der Haftfähigkeit von lufttrocknendem Phenolharz-, Kautschuk- und Polyvinylazetatklebstoff vorgenommen. Zur Prüfung werden die verschiedensten Materialien, wie Phenolschichtharz, Papier, Sperrholz, Messing und Kautschuk mit- und gegeneinander verleimt und nach 4 bzw. 28 Tagen Trocknungszeit untersucht. Es ergibt sich, daß der Vinylharzdem Phenolharzklebstoff weit überlegen ist, denn bei letzterem hielten nur die Papier-Phenolschichtharz-

bindungen, während alle anderen Proben bald nachgaben. H-J. Orthmann.

Brajnikoff, B. J., **Harze und andere Kunststoffe als Filmbildner. VIII. Industrielle Herstellung von Styrol.** (Plastics 6, 193, 1942.)

Es wird eine ausführliche Übersicht über die technischen Styrolsynthesen gegeben und auf einzelne wichtige Fragen, wie z. B. die der Katalysatorermüdung an Hand von Literaturstellen eingegangen. Besprochen werden folgende Verfahren, deren einzelne Stufen kurz angegeben seien:

1. Äthylalkohol—Divinyl—Vinylcyclohexen.
2. Calciumcarbid—Acetylen—Vinylacetylen.
3. Toluol + Essigsäureanhydrid—Benzaldehyd + Essigsäure.
4. Benzol + Äthylenoxyd—Chlorbenzol—β-Phenyläthylalkohol.
5. Benzol + Äthylenoxyd—β-Phenyläthylalkohol.
6. Benzol + Äthylen—Äthylbenzol—Chloräthylbenzol—Methylphenylcarbinol.
7. Benzol + Äthylen—Äthylbenzol—Chloräthylbenzol.
8. Benzol + Äthylen—Äthylbenzol.

Von all den Verfahren gibt das achte die beste Ausbeute, da es das gewünschte Erzeugnis ohne große Umwege erreichen läßt. H-J. Orthmann.

Brajnikoff, B. J., **Harze und andere Kunststoffe als Filmbildner. IX. Die Technik der Styrolpolymerisation.** (Plastics 6, 230, 1942.)

In Fortsetzung der vorigen Arbeit über die technischen Herstellungsverfahren des Styrols wird jetzt ein Abriß der verschiedenen Polymerisationsmethoden, wie in Lösung, Emulsion und homogener Phase gegeben. Die Arbeiten über den Reaktionsmechanismus und die Inhibition von G.V. Schulz werden kurz gestreift und anschließend auf die technische Anwendung des Styrols, die vor allem durch seine gute Isolationsfähigkeit bedingt werden, eingegangen.

H-J. Orthmann.

Anonym, **Brennbarkeit der gebräuchlichsten Kunstharze.** (Plastics 6, 207, 1942.)

Die Harzproben werden senkrecht in einer Kammer aufgehängt und die Zeit bestimmt, die eine Flamme von 1,9 cm Höhe (einer Streichholzflamme entsprechend) benötigt, die Probe zum Brennen zu bringen. In einer Tabelle wird die Entzündungszeit, die Brenndauer und die Höhe der erzeugten Flamme zusammengefaßt. Es ergibt sich, daß man die Harze in 3 Gruppen einteilen kann. Gruppe 1 umfaßt die Harze, die nach der Entzündung weiterbrennen, wie die Zelluloseabkömmlinge, die Akrylharze, Polystyrol, Polyvinylalkohol. Gruppe 2 diejenigen, die nur unter Einwirkung der Flamme brennen. Es sind dies die Phenol-Formaldehyd-, Harnstoffharze, Polyvinylchloride und Kaseine. Die nicht entflammbaren, Gruppe 3, sind die Polyvinylazetatpolymere und auch die Phenolharze und Polyvinylchloride. Wie es sich zeigt, sind die Gruppierungen nicht scharf, Harze können je nach der Herstellungsweise in zwei benachbarten Gruppen auftreten.

H-J. Orthmann.

Warburton-Brown, D., **Biegefestigkeit von Phenol-Formaldehydharzen.** (Plastics 6, 210, 1942.)

Die zu untersuchenden Proben werden in eine einfache Wechselbiegemaschine gespannt, nachdem von jeder Probe vorher die Belastungs/Deformationskurve aufgenommen worden ist, man also weiß, welcher Durchbiegung einer bestimmten Belastung entspricht. Durch Einstellung des Biegegrades kann man die Proben bei verschiedenen Belastungen untersuchen. Es ergibt sich, daß die Menge des Füllstoffes bei Phenolharzen nur von geringem Einfluß ist, denn die Dauerfestigkeit, d. h. die Haltbarkeit über 10^6 Wechsel liegt stets im Bereich von 301—371 kg/qcm, während die Festigkeit von 386—2109 kg/qcm schwanken kann. Als Zeichen für die Zerstörung des Gefüges und damit Ende des Versuches gilt das Auftreten eines Oberflächenrisses. Untersucht wurde reines Holzmehl, Zellulose, Papier und gewebegefülltes Phenol-Formaldehydharz.

H-J. Orthmann.

Weprek, B.-Preßburg, **Anwendungsmöglichlichkeiten zweiseitig wirkender Pressen.** (Kunststofftechn. u. Kunststoffanwendg **12**, 181, 1942.)

Es werden die verschiedenen Typen der zweiseitigen Pressen besprochen, ihre Vor- und Nachteile an Hand von Beispielen erläutert und die mitteljochfreie als beste, da am vielseitigst verwendbare, herausgestellt. So ist sie nicht nur zur Fertigung von Spritzgußteilen, sondern auch zum Verpressen von härtenden Harzen geeignet. Da hier die Durchwärmung der Preßmasse gleichmäßiger ist, wird das fertige Stück homogener und spannungsfreier.

H-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Chemie und Technologie der künstlichen Harze. Von Prof. Dr. Johannes Scheiber. Gr. 8°. 828 Seiten. (Stuttgart 1943, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 48.—.

Schon einmal hat die organische Chemie der Technik ein gewaltiges und segensreiches Betätigungsfeld geschenkt, nämlich das der künstlichen Farbstoffe. Ein großer Aufschwung der organisch-chemischen Industrie war die Folge. Unsere Zeit erlebt nun abermals eine solche Evolution auf organisch-chemischem Gebiet, eine Entwicklung jedoch, die möglicherweise noch bedeutender ist als die, welche durch die Darstellung der zahllosen künstlichen Farben hervorgerufen wurde. Es sind die organischen Kunststoffe, mit denen sich schon heute viele chemische Betriebe beschäftigen und die mit ihren praktisch unendlichen Anwendungsgebieten unserer Zeit ein neues Gepräge zu geben beginnen. Die Kenner der Kunststoffe sind nun scheinbar weniger beeindruckt durch die bereits erhebliche stoffliche Fülle auf dem Kunststoffgebiet, d. h. sie interessieren sich vielleicht nicht so sehr für die konstitutionschemischen Zusammenhänge als vielmehr für die hier herrschenden physikalisch-chemischen Gesichtspunkte, also z. B. für die im Vordergrund aller Betrachtungen stehende Frage nach den Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Kunststoffe und der Größe sowie der Gestalt der Moleküle oder Teilchen, aus denen sie sich aufbauen. Tatsächlich, im Gegensatz zur Farbstoffchemie, die doch im großen und ganzen Sache der reinen Experimentalchemie war und mit Hilfe der Erkenntnisse, die uns die klassische organische Chemie gebracht hat, gemeistert wurde, hat die Kunststoffchemie deutlich zwei Seiten, nämlich eine chemische und eine physikalisch-chemische. Das dürfte von jedem empfunden werden, der sich mit dieser Materie beschäftigt, und es gibt wohl kaum ein Gebiet in der Chemie, das so sehr der Zusammenarbeit und gegen-

seitigen Anerkennung beider wissenschaftlichen Disziplinen bedarf wie das der Kunststoffe. Während es nun schon einige Bücher über Kunststoffe gibt, die hauptsächlich das Physikalisch-chemische behandeln, fehlt es bislang an einer Darstellung, die ganz vornehmlich die chemischen Tatsachen und Zusammenhänge auf dem Kunststoffgebiet behandelt.

Diese Lücke wird nun durch das zu besprechende Buch von Scheiber geschlossen, das eine wirkliche Chemie der Kunststoffe vorstellt. Zweifelsohne ist es schwierig, eine umfassende Schilderung der chemischen Seite von Kunststofforschung und Kunststofftechnik zu geben; denn nicht nur ist eine sorgfältige Zusammenstellung und Auswahl der Literatur äußerst mühselig und schwer, weil u. a. ein großer Teil der chemischen Erkenntnisse in Patentschriften niedergelegt ist, sondern auch die Niederschrift des Erarbeiteten muß nicht leicht sein, da eigentlich auf kaum einem Teilgebiet der Kunststoffchemie völlig abgerundete Kenntnisse vorliegen, das gesamte Gebiet überall noch in vollem Fortschritt begriffen ist. Schließlich ist infolge des Auftretens harzartiger Körper in fast allen Verbindungsklassen eine Stoffeinteilung nicht einfach zu treffen. Nach Ansicht des Ref. hat der Autor diese Komplikationen aber ausgezeichnet bezwungen. Der Verf. legt mit seinem Buch Zeugnis einer außerordentlichen Kenntnis der Literatur ab, was schon darin zum Ausdruck kommt, daß 5000 Literaturhinweise gebracht wurden und ein Patentschriftenverzeichnis von 42 Seiten das Werk beschließt. Hieraus kann man schon die außerordentliche Fülle des Inhaltes erraten; und tatsächlich gibt es wohl nichts auf dem Gebiete der Kunststoffe, über das J. Scheiber nicht in ausgezeichneten Schilderungen zu berichten weiß. Jedem Chemiker, der sich mit synthetischen oder mehr analytischen Arbeiten in der Kunststoffchemie beschäftigt, wird „der Scheiber" daher ein äußerst wertvoller Ratgeber und Wegweiser werden; und selbst der ausgezeichnetste Kenner der Materie wird vielleicht noch mancherlei Anregungen beim Durchlesen der einzelnen Abschnitte empfangen.

Man hört zuweilen die Ansicht vertreten, daß es noch nicht an der Zeit sei, ein größeres Werk über die Chemie der Kunststoffe zu schreiben. Als Grund hierfür wird der Umstand angeführt, daß dieses Gebiet noch in vollem Fluß ist. Hierzu muß jedoch gesagt werden, daß eine literarische Behandlung des Kunststoffgebietes, wie sie J. Scheiber vorgenommen hat, eine große Notwendigkeit war; denn es existieren in Deutschland keine Zusammenfassungen auf diesem Gebiet auch nur annähernd ähnlichen Umfanges wie das vorliegende Werk, das daher zur Zeit seinesgleichen sucht und eine lange Zeit fühlbare Lücke schließt. Wir benötigten dringend eine solche Übersicht, die das Studium der Literatur außerordentlich erleichtert, die über alles zu orientieren weiß und die besonders dem synthetisch arbeitenden Chemiker Anregungen vermitteln kann; denn das Suchen nach immer neuen Möglichkeiten der Synthese von Kunststoffen aller Art wird immer eine der Hauptaufgaben der Kunststofforschung sein müssen. Diesen Gesichtspunkten gegenüber müssen alle anderen Bedenken abgelehnt werden; und selbst dem schärfsten Kritiker kann man im vorliegenden Falle vielleicht noch zurufen: „Erst einmal selber eine solche literarische Leistung vollbringen!" So stellt denn Scheibers „Chemie und Technologie der künstlichen Harze" eine überaus wertvolle Bereicherung unserer chemischen Literatur vor; und was wir als besonders wertvoll an diesem Buch erachten müssen, ist eben die überwiegende Behandlung der rein chemischen Seite der Kunststoffe. Alles in allem: Ein schönes Buch!

W. Scheele (Celle).

4. Forschungstagung, Zellwolle- und Kunstseide-Ring. Weimar 7./8. September 1942. (Beihefte zu der Zeitschrift des VDCH. A: „Die Chemie" und B: „Die Chemische Technik", Nr. 47). 124 Seiten, mit 226 Abbildungen und 71 Zahlentafeln. (Berlin 1943, Verlag Chemie.) Preis brosch. RM 12.—.

Das Heft enthält die ausführliche Wiedergabe der auf der Tagung gehaltenen Vorträge mit den Diskussionsbemerkungen. Auf die Darlegungen von F. H. Müller über die spezifische Viskosität und ihren Zusammenhang mit der Struktur von Lösungen bei hochpolymeren Stoffen sei besonders aufmerksam gemacht. F. H. Müller leitet nämlich mit aller Ausführlichkeit eine Funktion zwischen Polymerisationsgrad und Viskosität ab, wobei von der Annahme einer Knäuelung der Fadenmoleküle ausgegangen wird. Proportionalität zwischen Polymerisationsgrad und Viskosität wird nur bei mittleren Polymerisationsgraden angetroffen. Sowohl bei sehr großen als auch bei sehr kleinen mittleren Molgewichten müssen Abweichungen vom Staudingerschen Viskositätsgesetz beobachtet werden. Durch die Überlegungen von F. H. Müller wird der Zusammenhang zwischen Viskosität und Teilchengröße, wie er von Wo. Ostwald bereits vor längerer Zeit vorausgesehen wurde, theoretisch erklärbar. F. H. Müllers Ausführungen sind deswegen sicherlich besonders begrüßenswert, weil sie das so sehr umstrittene Viskositätsproblem bei Kettenpolymeren einmal von elementaren Grundtatsachen ausgehend entwickeln. — Ferner sei auf die schönen Untersuchungen von J. Harms über Faserveredlung durch Brückenbildung und die neueren röntgen- und elektronenoptischen Arbeiten von E. Schiebold auf dem Zellulosegebiet besonders hingewiesen. Alles in allem vermitteln die sorgfältig gewählten Vortragsthemen ein anschauliches Bild über Fortschritt und Probleme auf dem Zellulose- und Kunstfasergebiet.

W. Scheele (Celle).

Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. Von Dr. Rudolf Schmidt (Osram G.m.b.H.). (Das Glas in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. Dr. Karl Quasebart-Berlin, Band 3). 8°. IX, 471 Seiten, mit 26 Abbildungen. (Leipzig 1943, Akadem. Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis kart. RM 45.—.

Das noch so junge Gebiet des Werkstoffes Glas hat bisher trotz seiner erfreulichen wissenschaftlichen und technischen Entwicklung noch nicht die Durcharbeitung gefunden, die ihm angemessen wäre. Die Glaskunde als Lehre vom Glase und von den glasigen Zuständen befindet sich erst im Werden; die Glastechnologie und -anwendungstechnik hat vor noch nicht allzu langer Zeit den Boden der reinen Empirie verlassen. Der Einsatz exakter Forschung als Voraussetzung für die Verstärkung der Stellung des Glases als Werkstoff bedingt selbstverständlich die Notwendigkeit eines geeigneten Nachwuchses und einer bis ins einzelne gehenden Unterrichtung der bereits wissenschaftlich und praktisch Tätigen in den Glashütten. In diesem Sinne fehlt es bisher noch an monographischen Darstellungen, die die Vielzahl der Teilprobleme der Gläser behandeln. Es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß nunmehr „der Schmidt" erschienen ist, der erstmals geschlossen die Glasrohstoffe behandelt. Man darf behaupten, daß dieses Buch nicht nur mit großem Fleiß und Verständnis, auf langjähriger Erfahrung beruhend, geschrieben wurde, sondern in allem deutlich erkennen läßt, wie dem Verfasser das Interesse

innewohnt, das den Beruf des Wissenschaftlers und Technikers zur Leidenschaft seines Daseins werden läßt.

Das Buch umfaßt zwei große Hauptabschnitte. Im ersten werden die Glasbildner in ihren allgemeinen Beziehungen hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Wirkungsweise behandelt und die mit ihnen anzustellenden notwendigen technischen und wirtschaftlichen Erwägungen dargestellt. Im zweiten Teil wird nunmehr ausführlich auf die „Technologie und Bewertung der Glasrohstoffe" eingegangen. Unter den nichtfärbenden Glasbildnern werden die Kieselsäure und Tonerde, Borsäure, die Alkalioxyde, die Erdalkalioxyde u. a. zweiwertige Oxyde, die selteneren vierwertigen Glasbildner (Germanium-, Titan-, Thoriumoxyd usw.), dann die Phosphorsäure und Arsen-, Antimon- und Wismutoxyd beschrieben. Darauf folgt ein Kapitel über die trübenden und färbenden Glasbildner, dann eins über die Rohstoffe zur Läuterung und Schmelzbeschleunigung. In einem Anhang wird eine Tabelle zur Berechnung der Glasoxydgehalte und der Rohstoffsatzzahlen gebracht. Jedem einzelnen Kapitel angeschlossen ist ein Schriftennachweis. 26 Abbildungen unterstützen den Text.

Ohne weiteres darf gesagt werden, daß „der Schmidt" tatsächlich einem lange gehegten Bedürfnis in außerordentlich befriedigender Weise entgegenkommt. Das Buch liest sich leicht und fesselnd vom Anfang bis zum Ende. Es dürfte dies wohl daran liegen, daß der Verfasser nicht nur die Literatur anführt, sondern die erwähnten Arbeiten auch wirklich gelesen und synthetisch verarbeitet hat. Es ist zu hoffen, daß „der Schmidt" auf keinem Arbeitsplatz eines sich mit dem Glase beschäftigenden Wissenschaftlers und Technikers fehlen wird. Darüber hinaus werden auch die Vertreter der Grenzgebiete sich dieses Buches mit Erfolg bedienen können.

Das nun zu Sagende ist keineswegs Kritik im bösen, sondern soll als Anregung im guten Sinne aufgefaßt werden. Es ist wohl ein Sachverzeichnis von etwa $2^1/_2$ Seiten vorhanden, das sich als völlig ausreichend erweist. Erschwerend jedoch ist das Fehlen eines Autorenverzeichnisses. Es ist sehr schwierig, einen bestimmten Autor zu finden, da die Schriftennachweise jeweils am Ende eines Kapitels durchgesehen werden müssen. Vielleicht läßt sich in der nächsten Auflage, die ja wohl kaum lange auf sich warten lassen dürfte, dieses Verzeichnis nachholen.

Bei dieser Gelegenheit sei der Verwendung der Ausdrücke „Glassäure", „Glasbase" und „Glasoxyd" gedacht. So bildhaft z. B. der Ausdruck „Glasbildner" oder „glasbildend" ist, so unglücklich wirken die vorerwähnten 3 Worte. Einem Studenten z. B. vermitteln sie bestimmt zunächst eine ganz irrtümliche Vorstellung. Wenn auch die Kürze der Ausdrücke zu ihrer Anwendung verleitet, so erscheint ganz allgemein in solchen Fällen eine kleinere, aber eindeutige Umschreibung der Begriffe zweckmäßiger. Im übrigen ist der Ref. überzeugt, daß die Neuauflage im einleitenden Kapitel vielleicht auch noch einiges über die glasigen Zustände und über den Aufbau von im Glaszustand befindlichen Stoffen bringen könnte, wodurch eine Vertiefung des Stoffes sich erzielen ließe.

Abschließend muß dem Verlag dafür gedankt werden, daß er „den Schmidt" im vierten Kriegsjahr herausgebracht hat und ihm eine den Umständen angemessene gute Ausstattung auf den Weg gab. Hans Freytag (Frankfurt a. M.).

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I. Sonderdruck aus „Die Chemie" 1940 bis 1942. Herausgegeben vom Verein Deutscher Chemiker, Red. Dr. W. Foerst. 8°. 570 Seiten. (Berlin 1943, Verlag Chemie). Preis brosch. RM 6.40.

Die vorliegende Sammlung „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie" umfaßt die folgenden bereits in der Vereinszeitschrift „Die Chemie" veröffentlichten Beiträge:

G. Stein: Oxydationen mit Selendioxyd;
R. Criegee: Oxydation mit Bleitetracetat und Perjodsäure;
Pl. A. Plattner: Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen;
R. Schröter: Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren;
Ch. Grundmann: Hydrierungen mit Kupfer-Chromoxyd-Katalysator;
H. Bersin: Reduktion nach Meerwein-Ponndorf und Oxydation nach Oppenauer;
F. G. Fischer: Die Benutzung biochemischer Oxydationen und Reduktionen für präparative Zwecke;
J. Nelles: Substitutionen an aliphatischen Verbindungen;
W. Bockemüller: Einführung von Fluor in organische Körper;
H. P. Kaufmann: Methoden zur Rhodanierung organischer Verbindungen;
K. Alder: Die Methoden der Diënsynthese;
B. Eistert: Synthesen mit Diazomethan;
D. Kästner: Das Borfluorid als Katalysator bei chemischen Reaktionen;
G. Wittig: Synthesen mit lithiumorganischen Verbindungen;
G. Schramm: Neuere Verfahren zur Reindarstellung von Proteinen;
F. Wittka: Molekulardestillation;
H. Brockmann: Die chromatographische Adsorption.

Es ist ein Verdienst der Redaktion der „Chemie" diese Sammlung aus den verschiedensten Gebieten der präparativen organischen Chemie herausgebracht zu haben. Hier lag zweifellos ein dringendes Bedürfnis vor; waren doch die einzelnen Gebiete bei dem Fehlen moderner Spezialliteratur sowie bei der heute schweren Zugänglichkeit der ausländischen Literatur vielfach nur wenigen Spezialisten vertraut. Es ist erfreulich zu hören, daß diesem 1. Band zur gegebenen Zeit ein 2. Band folgen soll.

Bredereck (Jena).

„Freilufttrocknung". Merkblatt Nr. 6 der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung. 62 Seiten, mit 35 Abbildungen. (Berlin 1943, zu beziehen vom VDI-Verlag.) Preis brosch. RM 1.—.

Die Wichtigkeit des Merkheftes geht aus der Tatsache hervor, daß eine unzweckmäßige Trocknung zu bedeutenden Einbußen an Schnittholz führt, von denen mehr als die Hälfte durch richtige Stapelung vermieden werden können. Die Freilufttrocknung (im Freien oder in durchlüfteten Schuppen) ist das Gegenstück zu der selteneren Kammertrocknung, bei der heiße Luft in abgeschlossenen Kammern zugeführt wird. Da auf den im Freien langsam fortschreitenden (physikalischen und teilweise irreversiblen kolloidchemischen) Trocknungsvorgang Bewegung, Wärme und relative Feuchtigkeit der Luft, Regen, Nebel und Schnee, Sonnenbestrahlung, Belastung, Staub und Pilzbefall Einfluß haben, wie näher dargelegt wird, so ist eine richtige Stapelung und Abdeckung nötig, um zu vermeiden, daß die Stücke reißen, sich verformen oder verfärben. Die erforderlichen Maßnahmen und ihre Begründung enthalten die Kapitel: Anlage des Stapelplatzes,

Stapelarten, Unterbau, Stapellatten, Stapelarbeit und Stapelabdeckung. Den Schluß bilden Angaben über die Eigentümlichkeiten der verschiedenen Holzarten. Nachdrücklich vertreten werden die in manchem Lager noch nicht erfüllten Forderungen nach Bodenfreiheit, langen Stapellatten und sicherem Stand auf Betonsockeln. Zahlreiche Lichtbilder und Zeichnungen erläutern den Text. Als Ergebnis reicher Erfahrung und besonderer Versuche des Obmanns des Arbeitsausschusses Konrad Müller wird das Heft zweifellos seinen Zweck erfüllen und zu einer vermehrten Sorgfalt in der Pflege eines Werkstoffes führen, der in steigendem Maße gebraucht wird und mit dem hauszuhalten schon die Nachwuchsleistung unserer Wälder vorschreibt.

H. Wienhaus (Tharandt).

Der Chemie-Facharbeiter. Von Dr. phil. Gustav Schiebe. „Die Herstellung von Kunstfasern nach dem Viskoseverfahren", bearbeitet von Dr.-Ing. habil. Helmut Hoffmann-Berlin. 1. Band. 178 Seiten, mit 57 Abbildungen und 4 Tabellen. (Leipzig 1942, Verlag von Bernh. Friedr. Vogt.) Preis RM 7.50, geb. RM 9.50.

Verlag und Herausgeber der Sammlung haben sich die Aufgabe gestellt, für die erwachsenen und jugendlichen Chemiebetriebsarbeiter Hand- und Hilfsbücher zu schaffen, welche das notwendige Fachkönnen und Fachwissen vermitteln. Diesem Gesichtspunkt wird der 1. Band der Sammlung gerecht, vermittelt er doch dem mit der Bearbeitung der Materie vertrauten Arbeiter einen Überblick über die gesamte Fabrikation. Das Buch wird gute Dienste in Werkschulen und bei der Unterrichtung des Nachwuchses leisten und vom Wissenschaftler vielleicht gern zur Hand genommen werden, wenn er einfache und prägnante Definitionen sucht, da gerade darauf seitens des Verfassers anscheinend großer Wert gelegt worden ist. Die schematischen Abbildungen sind instruktiv, die Lichtbilder aus praktischen Betrieben durchaus brauchbar.

Josef Reitstötter (Berlin).

X. Holztagung 1941. Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure im NSBDT. und beim Deutschen Forstverein. Heft Nr. 32, 1942. 186 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen. (Berlin 1942, VDI.-Verlag.) Preis RM 5.—.

Die Broschüre enthält Referate über die folgenden Vorträge: Neue Versuche und Erfahrungen mit der Sommerfällung von Kiefer und Buche, von Professor Dr. H. H. Hilf. — Maßnahmen zur sparsamen Verwendung des Holzes im Bauwesen, von Professor O. Graf. — Das Holz im Kriegsbrückenbau, von Professor Dr.-Ing. W. Stoy. — Großversuche mit genagelten Holzbrücken an der Technischen Versuchsanstalt der Technischen Hochschule in Wien, von Dr.-Ing. E. Schischka. — Holzsparende Konstruktionen und Herstellungsverfahren, von Albert Fischer. — Schiftzinkung von Bauhölzern, von Dozent Dr.-Ing. habil. K. Egner. — Die bisherigen Arbeitsergebnisse des Ausschusses „Dachstühle", von Ministerialrat B. Wedler. — Bericht über den Stand der Arbeiten des Ausschusses „Stapelung", von Konrad Müller. — Bericht über den Stand der Arbeiten des Ausschusses „Holzschutz im Bergbau", von Oberlandforstmeister Dr.-Ing. e. h. F. Gernlein. — Brennbarkeit und Feuerschutz von Holzfaserplatten, von Oberregierungsrat Dr.-Ing. habil. L. Metz. — Neue Erkenntnisse über Holzimprägnierung, von Dr.-Ing. A. Nowak. — Gegenwartsfragen des Holzschutzes, insbesondere des Holzschutzes in Luftschutzräumen, von Professor Dr. J. Liese. — Vorschläge zu einheitlichen Prüfverfahren für Holzfaserplatten, von Professor Dr.-Ing. F. Kollmann. — Homogenholz als neuer Werkstoff, Eigenschaften und Anwendung, von Dr. O. Wyss.

Das Ziel der Vorträge ist eine sparsamere Verwendung und bessere Erhaltung des Holzes sowie die Kenntnis der Brauchbarkeit von Erzeugnissen aus Holzfasern; die Probleme sind also durchaus zeitgemäß und teilweise von den Kriegserfordernissen diktiert. Während die meisten der erörterten Fragen in erster Linie den Holzfachmann, Ingenieur und Bautechniker angehen, berühren die in den letzten Vorträgen gebrachten Angaben über die Imprägnierung (mit Lösungen von Pechen und Harzen in Trichloräthylen), den Schutz gegen Feuer und Pilzbefall, über die Eigenschaften der Faserplatten und des sogenannten „Homogenholzes" (aus Holzfasern mit einem nicht näher angegebenen künstlichen Bindemittel) auch den Aufgabenkreis des Kolloidchemikers. Im einzelnen kann hier auf die so verschiedenartigen Fragen und den Stand ihrer Lösung nicht eingegangen werden. Einen Tagungsbericht findet man in der Zeitschrift „Holz als Roh- und Werkstoff" 5, 26 (1942). H. Wienhaus (Tharandt).

Die Lederaustauschstoffe. Von Dr. Paul Fischer, unter Mitarbeit von Dr. Friedrich Kempke. 8°. 184 Seiten. (München 1942, J. F. Lehmanns Verlag.) Preis kart. RM 4.—.

Das Buch beschäftigt sich mit sämtlichen Materialien, die als Lederaustauschstoffe in Betracht kommen. Austauschstoffe auf Lederfasergrundlage und Papiergrundlage sowie die Anwendung von Gummi, Kunststoffen, Holz, Stroh usw. werden ausführlich behandelt. Die Schrift befaßt sich aber auch eingehend mit der Verarbeitung und Bewirtschaftung sowie mit den mehr technologischen Prüfvorschriften. Es mag für den Praktiker von Interesse sein und kann ihm als Ratgeber sicherlich empfohlen werden.

W. Scheele (Celle).

Pharmakognosie II. Teil. Von Dr. A. Mosig. (Die Lehrapotheke, Band 7.) 8°. VIII, 116 Seiten, mit 2 Abbildungen. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 4.—.

Während im 1. Teil ein Überblick über die wichtigsten Methoden zur Untersuchung und Wertbestimmung der Drogen gegeben wird, werden im vorliegenden 2. Teil die wichtigsten Drogen des Arzneibuches, des Erg.-Bandes 6 und der für die Stadapräparate benötigten Vegetabilien abgehandelt. Abweichend von der heutigen Einteilung der Pharmakognosie nach Inhaltsstoffen, hält sich der Verfasser an die alte Stoffeinteilung. Es werden in einzelnen Kapiteln Blüten, Blätter, Stengel, Früchte, Samen, Wurzeln usw. besprochen. Jeder Gruppe wird die morphologische Besprechung der einzelnen Organe vorangestellt; im Anschluß daran werden die einzelnen Drogen nach Herkunft, Heimat, Eigenschaften und Inhaltsstoffen abgehandelt.

Die Aufgabe, den Apothekerpraktikanten in die speziellere Pharmakognosie einzuführen, hat der Verfasser mit dem Büchlein gut gelöst.

H. Wojahn (Jena).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32 — Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Anschriften-Vermittlung für Chemiker.

Um Verbindungen, die durch besondere Ereignisse unterbrochen wurden, schnellstens wieder herzustellen, hat der Verein Deutscher Chemiker (im NS.-Bund Deutscher Technik) eine Anschriften-Vermittlungsstelle eingerichtet. Alle deutschen Chemiker, die infolge höherer Gewalt vorübergehend oder dauernd ihren Wohnsitz verlegen müssen, werden dringend gebeten, ihre neue und ihre bisherige Anschrift unverzüglich der VDCH-Anschriften-Vermittlungsstelle, Frankfurt a. M., „Haus der Chemie" bekanntzugeben. Sie erhalten dort auch jederzeit weitere Auskunft.

Neu-Anmeldungen

Durch W. Ostwald und H. Erbring:

Arbeitsgemeinschaft zur Förderung von Wissenschaft und Technik in der Getreideverarbeitung e. V., Berlin N 65, Seestr. 11 (vertreten durch Prof. Dr. Paul Pelshenke, Berlin N 65, Seestr. 11).

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. F. Giesecke, Direktor des Instituts für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin, wurde zum Ehrenmitglied des Verbandes Bulgarischer Chemiker ernannt.

Doz. Dr. phil. habil. B. Reichert, Berlin, wurde zum apl. Professor für pharmazeutische Chemie ernannt.

Dozent Dr.-Ing. habil. A. Schloemer, Berlin, wurde zum apl. Professor für Lebensmittelchemie ernannt.

Dr. phil. habil. H. Staude, Technische Hochschule Berlin, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Dipl.-Ing. O. v. Dinkler, wissenschaftlicher Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut für physika-

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung* !

lische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, ist, 27 Jahre alt, in Afrika gefallen.

Prof. Dr. Fritz Wirth, Leiter des Instituts für Gasanalyse an der Technischen Hochschule Berlin, feierte kürzlich seinen 60. Geburtstag.

Danzig. Dipl.-Chem. Dr. phil. habil. R. Thun, Dozent für Agrikulturchemie und Bodenkunde an der Technischen Hochschule Danzig, wurde zum Direktor des Landwirtschaftlichen Untersuchungsamtes und der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Danzig ernannt.

Frankfurt a. M. Dr. phil. habil. H. Sutter wurde zum Dozenten für Biochemie und organische Chemie an der Universität Frankfurt a. M. ernannt.

Gießen. Dozent Dr. habil. E. Asmus, Marburg, wurde beauftragt, das Fach physikalische Chemie an der Universität Gießen zu vertreten.

Göttingen. Apl. Prof. Dr. J. Goubeau wurde zum außerordentlichen Professor für anorganische Chemie und Technologie ernannt.

Dr. H. Rein, ordentlicher Professor für Physiologie und Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Göttingen, wurde zum Ehrenmitglied der Tisca Istwan-Gesellschaft der Wissenschaften zu Debrecen (Ungarn) gewählt.

Hannover. Ordentlicher Professor Dr. phil. G. R. Schultze, Direktor des Instituts für Chemische Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig, wurde beauftragt, das Lehrgebiet Kohlenoxyd- und Hochdruckhydrierung an der Technischen Hochschule Hannover zu vertreten.

Heidelberg. Dr. habil. F. Ebel, Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität Heidelberg ernannt.

Köln. Dr. phil. Dr. med. habil. K. Schuwirth wurde zum Dozenten für physiologische Chemie in der Medizinischen Fakultät der Universität Köln ernannt.

Königsberg. Dr. D. Pflugmacher, Assistent am Chemischen Institut der Universität Königsberg, ist im Osten gefallen.

München. Dr. phil. habil. R. Springer wurde zum Dozenten für pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität München ernannt.

Straßburg. Dozent Dr.-Ing. habil. L. Holleck wurde zum apl. Professor für physikalische Chemie an der Reichsuniversität Straßburg ernannt.

Tübingen. Dr. phil. habil. W. Koschara, Dozent für physiologische Chemie, wurde zum apl. Professor ernannt.

Wien. Dr. techn. habil. E. Graf wurde zum Dozenten für Technologie der Brennstoffe an der Technischen Hochschule Wien ernannt.

Dr. med. habil. Th. Leipert, Dozent für physiologische Chemie, wurde zum apl. Professor ernannt.

Wuppertal-Elberfeld. Prof. Dr. G. Domagk, Direktor der Abteilung für experimentelle Bakteriologie der I. G. Farbenindustrie AG. Wuppertal-Elberfeld, wurde zum Ehrensenator der Universität Greifswald ernannt.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM GmbH LEIPZIG C 1

CONDUX-MÜHLEN

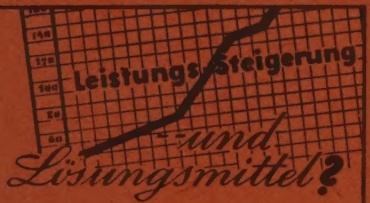
Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN Ing. Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.



und Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbedingungen.) — Zur weit. Einführung erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendung dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteilen u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro

Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff**

Forschungslaboratorium Prof. Dr. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem

XV, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1942)

Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

Emil Passburg und Berthold Block

P 880

Gesellschaft m. b. H.

BERLIN

ernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

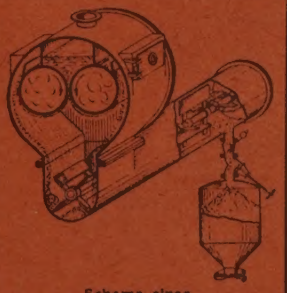
Emulgatoren

Verdampfer

Vakuum-Trockner

Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie - Laboratorien** unentbehrlich



Schema eines Vakuum-Zweiwalzentrockners für kolloide Lösungen.

JENA^{er} PERFORATOREN

Apparate für die Extraktion von Flüssigkeiten mit nicht mischbaren Flüssigkeiten. Durch die eingebauten Glasfilterplatten wird eine feine gleichmäßige Verteilung des Extraktionsmittels erreicht

Bitte Druckschrift 7200 anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert

durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

50-Ltr.-Schwingmühle

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter

SIEBTECHNIK GMBH
MÜLHEIM-RUHR